Untersuchung eines Petroleumgasteers

von

Wilhelm Röhm.

1902

Untersuchung eines Petroleumgasteers.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

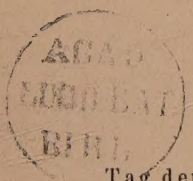
(Doktor Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

WILHELM RÖHM

aus München.



Tag der mündlichen Prüfung: 24. März 1906.

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.

MÜNCHEN.

Druck von Jos. Frz. Rechner.

1906.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule München unter Anleitung von Herrn Professor Dr. G. Schultz ausgeführt.

Es sei mir gestattet, hier an erster Stelle Herrn Professor Dr. G. Schultz für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Anteilnahme meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ebenso fühle ich mich Herrn Privatdozent Dr. G. Rohde verpflichtet für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er sich mir jederzeit zur Verfügung stellte.

Einleitung.

Bei der Zersetzung organischer Körper durch Hitze entstehen im allgemeinen viererlei Produkte: 1. Ein fester Rückstand (Koks, Grude, Holzkohle, Tierkohle, Retortenkohle), die anorganischen Bestandteile des Ausgangsmaterials enthaltend; 2. Eine wässerige Flüssigkeit; 3. Eine ölige Flüssigkeit, der Teer, und schliesslich 4. Ein nicht kondensierbares Gas.

Die Zusammensetzung dieser Produkte einer „trockenen Destillation" ist verschieden, je nach dem verwendeten Material, der Temperatur und dem Druck unter dem die Zersetzung stattfand; auch von der Apparatur, in der der Prozess vorgenommen wurde, ist sie in gewissem Grade abhängig.

Besonders eingehend studiert, ist der Einfluss dieser Umstände auf die durch trockene Destillation von Steinkohlen entstehenden Produkte. Bezüglich des Gases und des Teeres ist dabei folgendes festgestellt: Bei verhältnismässig niederen Temperaturen entsteht wenig, aber kohlenstoffreiches gutes Gas, das seine Leuchtkraft hauptsächlich aliphatisch-ungesättigten Körpern (Aethylen, Acetylen) verdankt.

Der Teer enthält an Kohlenwasserstoffen viele flüssige und feste Paraffine und Olefine. Die aromatische Reihe ist durch sauerstoffhaltige Körper vertreten. Es finden sich viele homologe Phenole, die teilweise auch in der Hydroxylgruppe methyliert sind, dann Polyoxybenzole wie Brenzkatechin, Resorcin und deren in Benzolkern und Hydroxylgruppe stubstituierte Abkömmlinge (Guajakol, Kreosol). Im Gaswasser ist auch Essigsäure enthalten. Die anfallende Menge Teer ist verhältnismässig gross.

Mit Erhöhung der Zersetzungstemperatur wächst die Gasausbeute. Die Qualität des Gases nimmt dagegen ab, indem statt der die Leuchtkraft bedingenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe mehr und mehr gesättigte auftreten. Das Gas besteht der Hauptsache nach aus Methan und Aethan und enthält bei sehr hohen Zersetzungstemperaturen sogar ganz bedeutende Mengen Wasserstoff.

Im Teer nimmt die Menge der Paraffine und Olefine rasch ab. An deren Stelle treten aromatische Kohlenwasserstoffe und zwar zunächst besonders methylierte Derivate derselben (Toluol, Xylole, Trimethylbenzole). Bei noch höheren Temperaturen bilden sich hauptsächlich die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin, Phenantren, Anthracen und noch höher kondensierte Körper, die aus den einfacheren bei Berührung mit den glühenden Retortenwänden unter Abspaltung von Wasserstoff und Methan entstehen. Anstatt der homologen Phenole und der kompliziert zusammengesetzten Polyoxybenzole tritt immer mehr das eigentliche Phenol selbst auf. Weitere Temperaturerhöhung lässt die Menge der hoch kondensierten kohlenstoffreichen Körper (Naphtalin, Phenantren, Anthracen, Diphenyl, Pyren, Chrysen, Picen) zunehmen, so dass als Grenzglieder der Zersetzung bei sehr hohen Temperaturen die Bildung von Kohlenstoff und Wasserstoff anzunehmen wäre.

Ausser der Temperatur ist auch noch die zur Durchführung der trockenen Destillation verwendete Zeit von erheblichem Einfluss auf die Endprodukte. Es ist leicht einzusehen, dass die Wirkung der hohen Temperatur umso eingreifender ist, je länger ihr die Ausgangsmaterialien und deren anfängliche Zersetzungsprodukte ausgesetzt sind. Erhöhung des Gasdruckes ist gleichbedeutend mit Verlängerung der Zeitdauer, da die zuerst gebildeten gas- und dampfförmigen Produkte nicht sofort entweichen können und sich durch Berührung mit den glühenden Gefässwänden in feuerbeständigere Körper umwandeln.

Diese Ausführungen betreffs des Einflusses von Tempe-

ratur, Zeit und Druck bei der Bildung von Steinkohlenteer und Leuchtgas sind den Werken von G. Schultz [1]) und von G. Lunge und H. Köhler [2]) entnommen, die auch ausführliche Literaturangaben bringen. Letzteres gibt auch verschiedene Theorien betreffs der Bildung einzelner Bestandteile [3]) von Gas und Teer.

Ganz ähnlich wie bei der pyrogenen Zersetzung von Steinkohle gestalten sich die Verhältnisse bei der trockenen Destillation von Schieferölen, Paraffinölen der sächsisch-thüringischen Schweelindustrie, Petroleumprodukten, den Rohmaterialien der Oelgasfabrikation. Die Ausführung des Oelgasprozesses mit der dazu verwendeten Apparatur, sowie der chemische Mechanismus der Oelgasbildung wurden von verschiedenen Autoren [4]) schon eingehend beschrieben. Ich kann mir also eine neuerliche Wiederholung erlassen.

Der Unterschied zwischen Steinkohlengas und Oelgas, sowie zwischen Steinkohlenteer und Oelgasteers ist vor allem ein auf der Verschiedenheit des Ausgangsmaterials beruhender. Das Oelgas ist vor dem Steinkohlengas ausgezeichnet durch seinen grossen Gehalt an schweren, kohlenstoffreichen Olefinen [5]) und dadurch bedingter hoher Leucht- und spezifischer Heizkraft. Die Flamme neigt zum Russen, so dass das Oelgas häufig nur vermischt mit Steinkohlengas oder Wassergas verwendet wird. Wo dies nicht geschieht sind dafür besondere Brennerkonstruktionen nötig.

Bezüglich des Teers ist im Vergleich zum Steinkohlen-

---

[1]) G. Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers, 1900 Bd. I., S. 9—15.

[2]) G. Lunge und H. Köhler: Steinkohlenteer und Ammoniak 1900, S. 30 u. f.

[3]) G. Lunge u. H. Köhler: Steinkohlenteer u. Amm. 1900, S. 234—43.

[4]) Scheithauer: Fabr. d. Mineralöle 1895, S. 293—300; Bolley: Chem. Technologie, Veith: Das Erdöl u. s. Verarb. 1892, S. 520—29; Lunge u. Köhler: Steinkohlenteer u. Ammoniak 1900, S. 125—127; Würth: Diss. München 1904, S. 8 u. 82—87.

[5]) Vergleichende Analysen siehe Scheithauer: Fabr. d. Mineralöle 1895. S. 300 u. 301.

teer die fast vollständige Abwesenheit sauerstoffhaltiger Körper auffällig, was ja durch Verwendung beinahe sauerstoffreien Rohmaterials erklärlich ist.

Der Einfluss der Temperatur auf die Zusammensetzung des Oelgases ist ein ganz analoger wie beim Steinkohlengas. Abnahme der Olefine, Zunahme des Gehalts an Aethan, Methan und schliesslich Wasserstoff mit Temperatursteigerung. Ebenso wächst die Gasausbeute. Erhöhung des Drucks bei der Zersetzung von Oel hat dieselbe Wirkung wie Temperaturerhöhung. — Zunahme der Gasausbeute auf Kosten der Qualität des Gases. —

Die Zusammensetzung des Oelgasteeres wird durch die Erhöhung der Temperatur bei seiner Bildung in ganz ähnlicher Weise modifiziert, wie die des Steinkohlenteers. Die Menge der aliphatischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe nimmt ab, dafür treten zuerst einfachere und schliesslich kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe auf. Charakteristisch für den Oelgasteer aber ist fast immer ein hoher Gehalt an ungesättigten Substanzen und an unverändertem Ausgangsmaterial. Dieser ist es auch, der den Oelgasteer zur Gewinnung aromatischer Körper, besonders Benzol und Anthracen ungeeignet macht und ihn zum wertlosen Nebenprodukt stempelt.

Bei der Darstellung von Oelgas ist natürlich der Hauptzweck die Fabrikation eines guten Gases. Dies wird aber, wie obige Ausführungen dartun, erreicht, indem man bei möglichst niederer Temperatur vergast, oder bei höherer Retortentemperatur dadurch, dass man einen Ueberschuss an Oel einlaufen lässt. In beiden Fällen entziehen sich grosse Mengen des Ausgangsmaterials dem Prozess und destillieren einfach über. Ein anderer Teil erleidet geringe Zersetzung unter Bildung kohlenstoffreichen Gases und nur derjenige Teil der Oeldämpfe, der in direkte Berührung mit den glühenden Retortenwänden kommt, wird in hitzebeständige, aromatische Kohlenwasserstoffe und schlechtes Gas zerlegt [1]).

[1]) Young: Chem. Ztg. 1893, Repert. S. 241 und Journ. of Gaslighting 1893 II., S. 260.

Eine weitere Erklärung für die Anwesenheit der den Oelgasteer kennzeichnenden Beimengungen lässt sich noch auf nachfolgende Weise geben.

Nach Scheithauer [1]) braucht jedes zur Oelgasbereitung verwendete Oel einen besonderen Gang der Vergasung, bestimmte Temperatur der Retorte und genau geregelten Oeleinlauf. Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe brauchen stärkere Hitze [2]) als höher siedende. Wird nun zur Oelgasfabrikation ein Oel mit sehr weiten Siedepunktsgrenzen (z. B. Rohpetroleum) verwendet, so werden bei der Vergasung vorzugsweise die leichter zersetzlichen Bestandteile zerstört, während die anderen unangegriffen oder nur wenig verändert übergehen.

Versuche, die Bildung eines wertlosen Nebenproduktes, wie der Oelgasteer es ist, zu umgehen, sind nach zwei Richtungen hin unternommen worden. Einerseits hat man versucht, die Fabrikation von Oelgas so zu gestalten, dass die Bildung teeriger Substanzen möglichst vermieden wird. Diesem Prinzip wird der „Peeble's Prozess" von Young und Bell [3]) in sehr vollkommener Weise gerecht. Anderseits arbeitete man darauf hin, aus den Rohmaterialien der Oelgasbereitung einen rein aromatischen Teer zu gewinnen. Das dabei gebildete Gas wird hier gewissermassen als Nebenprodukt betrachtet. Verfahren, die diesen Gedanken verfolgen, wurden besonders von russischen Technikern ausgearbeitet, um damit die Rückstände der Petroleumgewinnung und Schmierölfabrikation, sowie die weder als Brennöl noch als Schmieröl brauchbaren Zwischenfraktionen des russischen Erdöls vorteilhafter zu verwerten und, um Russland die Möglichkeit der Erstehung einer Teerfarbenindustrie zu geben. Ich erwähne in dieser Beziehung nur das Verfahren von Nikiforow [4]), der Erdölrückstände durch starke Hitze und

---

[1]) Scheithauer: Die Fabrikation der Mineralöle 1895 S. 294—296.
[2]) Gültig für Paraffine.
[3]) Young und Bell: Journ. f. Gasbel. u. Wasservers.: 1894. S. 305.
[4]) Nikiforow: D. R. P. 85884 und Ber. 29, Refer. S. 248.

unter Anwendung von Ueberdruck zersetzt. Das gebildete Gas dient zum Heizen der Retorten.

Ein von Dworkowitsch [1]) konstruierter Apparat verbindet endlich die Fabrikation von Oelgas mit der Gewinnung eines an aromatischen Substanzen reichen Teeres.

[1]) Dworkowitsch: Journ. of Gaslighting 1893, II, S. 1083.

Experimenteller Teil.

Der mir zur Untersuchung überwiesene Petroleumgasteer stammte aus der Gasanstalt in Kiew und wurde mir von Herrn Prof. Dr. G. Schultz zur Verfügung gestellt. Letzterer hatte ihn durch Vermittlung des Herrn Diplomingenieurs Hjer erhalten. Der Teer wurde in Kiew bei der Darstellung von Petroleumgas aus Rohpetroleum von Grosny erhalten. Das Petroleumgas dient in Kiew zur Karburation von Steinkohlengas.

Der Teer, von dem rund 50 kg. vorhanden waren stellte eine schwarzbraune dünne Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar, die das spezifische Gewicht 0,956 hatte. Die niedriger siedenden Bestandteile des Petroleumgasteers enthielt er nicht mehr, da diese bei den dort vorhandenen eigentümlichen Kondensationsvorrichtungen besonders aufgefangen wurden. Sie wurden nicht nach München gesandt.

Der Teer wurde zunächst einer rohen Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck unterworfen. Die Destillation wurde in dem von K. Würth [1]) konstruierten Apparat ausgeführt. Ihr Beginn fiel auf ungefähr 90°.

Es wurden zunächst Fraktionen von 50 zu 50° aufgefangen. Nachdem eine Temperatur von 250° erreicht war, wurden die höher siedenden Bestandteile durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf, dessen Temperatur im Verlauf der Destillation bis auf 320° gebracht werden konnte, übergetrieben. Als Rückstand resultierte ein sehr hartes blasiges Pech.

Die zuerst ohne und dann mit Wasserdampf erhaltenen Fraktionen wurden nun nochmals destilliert und zwar bis 260°

[1]) Würth: Diss., München 1904 S. 91—93.

bei gewöhnlichem Druck, von da ab im Vakuum. Diesmal wurden Fraktionen von 20° Siedepunktsgrenzen hergestellt. Die bis dahin ausgeführten Arbeiten machten ich und Herr Kunst, welcher gleichzeitig mit mir die Aufgabe erhalten hatte, den Petroleumgasteer zu untersuchen, gemeinsam. Von nun an bekam jeder sein eigenes Arbeitsgebiet. Ich erhielt die Fraktionen bis 260° zu weiteren Untersuchungen.

Da bei den Fraktionierungsarbeiten von Herrn Kunst, der nur im Vakuum destillierte, Vorläufe und Fraktionen abfielen, deren Siedepunkte bei gewöhnlichem Druck unter 260° lagen, einigten wir uns dahin, dass mir Herr Kunst alle jene Destillate überliess, die bis 130° bei 10 bis 15 mm Druck übergingen, da diese Temperatur bei 12 mm ungefähr einem Siedepunkte von 260° unter gewöhnlichen Umständen entsprach.

Sämtliche Fraktionen wurden, um sie von Phenolen und Basen zu befreien mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Die Menge der dadurch extrahierten sauren und basischen Körper war nur eine ganz geringe. Nach dieser Operation wurden noch die spezifischen Gewichte bestimmt, die mit den Mengen der einzelnen Fraktionen in folgender Tabelle vereinigt sind.

Fraktion	Menge in g	spez. Gew.
—120	490	0,837
120—140	890	0,839
140—160	720	0,836
160—180	970	0,847
180—200	2580	0,861
200—220	1900	0,872
220—240	2170	0,885
240—260	2360	0,897

Ich wählte mir als spezielles Untersuchungsgebiet die Fraktionen 200—220—240—260, da mir deren Verarbeitung interessanter erschien. Zur Untersuchung dieser Teerbestandteile hatte ich mir folgenden Arbeitsplan ausgedacht: Zuerst

weitgehende Destillation und Fraktionierung der Oele, wobei die Abscheidung fester Produkte durch Abkühlung befördert wurde. Hierauf Zerlegung der so gewonnenen Einzelfraktionen durch Behandlung mit Pikrinsäure in Pikrate gebende Bestandteile und in solche, die keine Pikrinsäureverbindungen liefern. Die so gewonnene Zweiteilung wurde nun fortgesetzt. Zuerst wurden mit den ersten Oelen allgemeine Untersuchungen angestellt, denen Versuche zur Isolierung einzelner Individuen folgten. Aehnlich wurde dann mit den zweiten Oelen verfahren.

Die Fraktion 180—200 wurde gesondert einmal destilliert um daraus die über 200° siedenden Anteile noch möglichst zu entfernen. Das waren 478 g die mit Fraktion 200—220 vereinigt wurden. Zu Fraktion 240—260 kamen dann noch die von Herrn Kunst abfallenden Vorläufe. Herr Kunst verarbeitete seine Oele immer ziemlich zu gleicher Zeit und in ähnlicher Weise wie ich, so dass ich seine Vorläufe mit meinen Endprodukten vereinigen konnte.

Die genannten drei Fraktionen wurden zunächst bei —18° bis —20° ausgefroren und das flüssig gebliebene Oel vom Festen durch ganz vorsichtiges Saugen und gleichzeitiges Abpressen getrennt. Das Ausfrieren geschah in einem von Herrn Prof. Dr. G. Schultz verbesserten, aus verzinntem Blech gefertigten Apparat, der nach den Prinzipien des von Würth [1]) beschriebenen konstruiert war. Der im Ausfrierapparat verbliebene feste Rückstand schmolz bei gewöhnlicher Temperatur grösstenteils wieder. Ich kühlte in deshalb nochmals mit Eis. Durch rasches Abnutschen und Abpressen unter anhaltendem Durchsaugen warmer Luft gewann ich einen ziemlich harten Presskuchen, der mit anderen auf gleiche Weise erhaltenen vereint wurde und sich in der Folge als Naphtalin erwies, was ja auch schon am charakteristischen Geruch zu erkennen war.

Die im Ausfrierapparat abgesaugten Oele I und die aus dem Rückstand durch Abpressen unter Durchsaugen von

[1]) Würth: Diss. München 1904 S. 67.

Luft erhaltenen Oele II wurden getrennt gehalten und vorläufig immer nur die ersteren verarbeitet. Ich glaubte damit eine Trennung der beiden Methylnaphtaline, von denen das eine (β) bei gewöhnlicher Temperatur fest, Schpt. 32°, das andere flüssig ist, zu erreichen, musste aber im Verlaufe meiner Arbeit die Erfahrung machen, dass ich besser getan hätte, die beiden Oele vereint zu lassen und nur auf eine gründliche Abscheidung des Naphtalins hinzuarbeiten. Ich hatte nämlich die Löslichkeit dieser Körper in den sie begleitenden anders gearteten Oelen in Betracht zu ziehen vergessen. Diese Löslichkeit kann fast nur mit der des Chlorcalciums in Wasser verglichen werden. Ausserdem bestanden die untersuchten Teerfraktionen nur zum kleineren Teil aus Naphtalinhomologen, fast die Hälfte derselben waren, wie später dargetan werden wird, olefinartige Körper und indifferente Petroleumkohlenwasserstoffe.

Die drei Fraktionen 200—220—240—260 wurden nun zweimal aus kleinen kupfernen Kesseln, unter Anwendung einer Wurtz'schen Röhre als Aufsatz zwischen 10° destilliert und jedesmal in angegebener Weise ausgefroren unter Bildung von Oelen I und Oelen II, wovon die letzteren bei Seite gestellt wurden.

Die Abscheidung der festen Produkte erwies sich immer von erheblichem Einfluss auf die Siedepunkte der betreffenden Fraktionen. So z. B. begann die ausgefrorene Fraktion 200—220 schon bei 173° zu sieden. Die so erhaltenen, vor 200° siedenden Vorläufe wurden zu den entsprechenden Fraktionen zurückgestellt.

Da die Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck die Oele stark veränderte — sie wurden alle nach längerem Stehen stark braun und hinterliessen nach erneuter Destillation jedesmal grosse Mengen harziger, klebriger und hochsiedender Rückstände — hielt ich es für unmöglich, eine gut wirkende Fraktionierung mit einem höheren Aufsatz bei Barometerdruck durchzuführen, ohne die Zusammensetzung der Oele stark zu verändern. Ich beschloss deshalb, die

weiteren feineren Fraktionierungsarbeiten im Vakuum vorzunehmen. Dazu diente eine von H. Kunst angegebene und beschriebene Zusammenstellung, mit der ein Vakuum von 10—12 mm erreicht wurde.

Die ausgefrorenen, zwischen 10° überdestillierten Fraktionen, deren Mengen und spezifische Gewichte in folgender kleinen Tabelle enthalten sind, wurden nun im Vakuum einer zweimaligen eingehenden Fraktionierung zwischen 5° unterworfen.

Fraktion	Menge in g	spez. Gew.
200—210	653	0,888
210—220	776	0,899
220—230	663	0,905
230—240	510	0,907
240—250	339	0,908
250—260	159	0,909

Nach jeder Fraktionierung wurden diejenigen Oele, welche in Kältemischung nennenswerte Ausscheidungen zeigten nach dem vorigen Ausfrierungsprozess behandelt, wobei wieder die Oele II bei Seite gestellt wurden.

Die Fraktion 200—210 begann im Vakuum bei ungefähr 65° zu sieden. Bei allen unter 80° übergegangenen Anteilen, deren Siedepunkte also beiläufig 10 oder mehr Grad unter dem des Naphtalins lagen, (Siedepunkt des Naphtalins bei 12 mm

Fraktion	Menge in g	spez. Gew.	Farbe und sonstige Eigenschaften.
80— 85	158	0,880	gelblich
85— 90	184	0,892	hellgelb
90— 95	306	0,903	gelb mit grünlichem Stich
95—100	275	0,908	schwach hellgrün mit geringer blauer Fluoresz.
100—105	244	0,917	grün mit stärkerer Fluoreszenz
105—110	520	0,917	dunkelgrün mit starker Fluoreszenz
110—115	541	0,920	blaugrün mit starker blauer Fluoreszenz
115—120	589	0,923	etwas gelberes Grün mit starker Fluoresz.
120—125	332	0,921	grasgrün mit schwächerer Fluoreszenz
125—130	458	0,918	noch gelberes Grün mit geringer Fluoreszenz

nach Anschütz 88,5°[1]) wurde von weiterer Verarbeitung abgesehen. Sie wurde mit Fraktion 180—200 vereinigt.

Die Fraktionen 80—85 mit 125—130 wurden hierauf mit Ausnahme derjenigen, welche in Kältemischung Ausscheidungen (Naphtalin) zeigten — und das waren die Fraktionen 80—85 mit 100—105 — auf ihr Verhalten zu alkoholischer Pikrinsäure geprüft.[2]) Damit gaben alle Oele Niederschläge, die sämtlich um 115—118° schmolzen. (Schmelzpunkt des α und β Monomethylnaphtalin- sowie des Dimethylnaphtalinpikrates.) Aus der Differenz, welche zwischen den Siedepunkten von Naphtalin und den Methylnaphtalinen unter gewöhnlichen Druckverhältnissen besteht (23°), schloss ich auf einen ähnlichen Unterschied für die Siedepunkte im Vakuum. Demnach müssten die beiden Monomethylnaphtaline bei 12 mm Druck um 111° (88 + 23) übergehen.

Ich suchte nun die Oele vom Siedepunkt 105 – 110° und 110—115° möglichst vollkommen abzusondern. Um dies zu erreichen liess ich die betreffenden Fraktionen der letzten Vakuumdestillation, deren Produkte mit A bezeichnet wurden bei der folgenden Fraktionierung aus und destillierte sie nicht mit über. Dadurch machte sich bei den neuerdings erhaltenen und mit B gekennzeichneten Fraktionen eine Verschiebung der Mengenverhältnisse bemerkbar, wie sie folgende Tabelle, zugleich mit den Schmelzpunkten der Pikrate angiebt.

Fraktion	Menge	Pikrat Schmelzpkt.	
80— 85	182	143	Nachträglich von Herrn Kunst erhalten
85— 90	189	144	
90— 95	222	140	
95—100	177	116	
100—105	21	115	
105—110	269	114	
110—115	405	114	
115—120	235	112	116
120—125	343	112	213
125—130	199	134	277

[1]) Anschütz: Die Destill. unter vermind. Druck im Labor. 1895 S. 76.

[2]) Die Prüfung wurde in der Weise ausgeführt, dass einige ccm Oel mit ungefähr der doppelten Menge kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäure erwärmt wurden. Fiel beim Erkalten ein Niederschlag aus, so wurde von diesem der Schmelzpunkt bestimmt.

Die Eigenschaften in Bezug auf Farbe, Fluoreszenz, spezifisches Gewicht, Verhalten zu Kältemischung stimmen soweit mit denen der Oele A überein, dass deren nähere Angabe nicht verlohnt. Nur die Reihenfolge der Pikratschmelzpunkte beansprucht einiges Interesse. Die ersten drei Fraktionen gaben Pikrate, deren Schmelzpunkte nahe dem des Naphtalinpikrates (149°) lagen. Dann zeigt sich ein plötzliches Fallen der Schmelzpunkte, die sich nun auf schwach absteigender Linie bewegen, bis zum letzten Pikrat, das wieder ziemlich hoch schmilzt.

Zunächst wurden die Fraktionen 105—110 A und 110—115 A mit Pikrinsäure verarbeitet und zwar geschah die Fällung damit fraktioniert in alkoholischer Lösung. Die zugegebenen Portionen Pikrinsäure waren so berechnet, dass nach zehnmaliger Fällung das ganze Oel in Pikrat verwandelt worden wäre. Allein Fraktion 105—110 liess bei der vierten und Fraktion 110—115 schon bei der dritten Pikratfällung Pikrinsäureüberschuss [1]) konstatieren. Die beiden Oele bestanden also nur zu ungefähr $^1/_3$ aus pikratbildenden Substanzen. Die gewonnenen Pikratfraktionen wurden dann aus Alkohol umkrystallisiert und noch auf Konstanz der Schmelzpunkte geprüft. So erhielt ich aus Fraktion 105—110 A vier Pikrate, wovon die ersten drei den gemeinsamen Schmelzpunkt 117° hatten, das letzte schmolz bei 118° (wohl Pikrinsäureüberschuss). Aus Fraktion 110—115 A gewann ich drei Pikrate. Die beiden ersten schmolzen ebenfalls bei 117°, das dritte etwas niedriger, nämlich bei 116,5° und erst nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 117°.

Diese sieben gleich schmelzenden Pikratmengen wurden

[1]) Der Ueberschuss an Pikrinsäure in der alkoholischen Lösung wurde mikroskopisch festgestellt. Der Unterschied zwischen Pikrat und Pikrinsäure im mikroskopischen Bild ist tatsächlich, wie auch schon Würth angibt (Diss. München 1904, S. 57) ein sehr markanter. Das Pikrat bildet lange, spiessige, gelb oder Orange, eventuell rot gefärbte Nadeln, während die Pikrinsäure, bei Gegenwart auch nur geringer Mengen wegen ihrer meist grösseren Löslichkeit in Alkohol besonders am Rand des Präparats in Form von nur blassgelben „federförmig verzweigten" Blättchen zu sehen ist.

nun gemeinsam mit Ammoniak zersetzt und der pikratbildende Kohlenwasserstoff durch Wasserdampf übergetrieben. Dadurch erhielt ich 32 g eines schwachgrünen angenehm naphtalinartig riechenden Oeles, das gerade in Wasser untersank. Dieses „Pikratöl“ wurde bis zu weiterer Untersuchung als „*α* Methylnaphtalin“ gesondert aufbewahrt.

Von den bei der Pikratfällung und -Umkrystallisierung zurückgebliebenen alkoholischen Mutterlaugen wurde der Alkohol möglichst vollständig abdestilliert und dann aus dem rückständigen, kein Pikrat gebenden Oel die letzten Reste von Pikrat und Pikrinsäure durch Abkühlung und gründliches Abnutschen und Abpressen entfernt. Dieses Oel wurde zu seiner weiteren Reinigung noch mit wässerigem Ammoniak behandelt und mit Wasserdampf übergetrieben.

Derartig wurden in der Folge alle, bei der Behandlung eines Oeles mit Pikrinsäure zurückbleibenden, nicht Pikrate bildenden Anteile der einzelnen Fraktionen behandelt. Die nach Entfernung des Alkohols aus dem Oel noch ausfallenden Gemenge von Pikrat und Pikrinsäure wurden dann aus Sparsamkeitsrücksichten mit den Pikraten noch auf Pikratöl verarbeitet [1]) Die speziell bei dieser Pikratdarstellung erhaltenen Rückstände wurden mit den entsprechenden der Oele B vereinigt.

Die Fraktionen B wurden nun ebenfalls alle nach der Pikratmethode zerlegt. Die Fällung geschah aber nicht fraktioniert, weil diese Trennungsmethode, für alle Fraktionen durchgeführt, zu zeitraubend schien. Ich gab gleich zur heissen alkoholischen Lösung der betreffenden Fraktionen solange Pikrinsäure, bis diese im Ueberschuss vorhanden war. Die weitere Verarbeitung der Pikrate und Pikratrückstände, sowie des kein Pikrat mehr liefernden

[1]) Daher rührten wohl auch die Verunreinigungen der Pikratöle, wie sie sich darin, trotz energischem Abpressen und Absaugen dieser Rückstände noch fanden. Die Rückstände hätten zur vollkommenen Reinigung von noch anhaftendem Oel des Nachwaschens mit etwas Alkohol bedurft. Näheres unter A: Allgemeine Untersuchung der Pikratöle s. S. 23.

Oeles geschah dann, wie oben angegeben. Fraktion 100—105 wurde wegen ihrer geringen Menge mit Fraktion 95—100 vereinigt.

An Pikrat bildenden Substanzen gaben die drei ersten Fraktionen feste bis schmierige Körper. Den Pikraten der übrigen Fraktionen lagen nur ölartige Körper zu Grunde.

Bemerkenswert ist noch, dass nach Behandlung mit Pikrinsäure in keinem der dadurch gewonnenen Produkte irgendwelche Fluoreszenzerscheinungen beobachtet werden konnten. Weder das Pikratöl, noch der mit Pikrinsäure nicht reagierende Bestandteil der Oele zeigten Fluoreszenz, die doch im Ausgangsmaterial so lebhaft war.

Verarbeitung der beim jedesmaligen Ausfrieren abgefallenen Oele II.

Von diesen Oelen waren insgesamt 2448 g vorhanden, die in ganz analoger Weise wie die Oele I bearbeitet wurden. Zunächst destillierte ich sie im Vakuum fraktioniert von 5 zu 5 Grad. Mittels Kältemischung abgekühlt, gaben die Fraktionen 80—85 mit 100—105 Ausscheidungen. Diese Niederschläge wurden rasch abgenutscht und unter Durchsaugen von Luft vom noch anhaftenden Oel möglichst befreit. Beide Operationen der Fraktionierung und des Ausfrierens wurden wiederholt. Die dadurch bewirkte Veränderung der Mengenverhältnisse ist aus folgender Tabelle ersichtlich. Von den ausgefrorenen Oelen wurden die spezifischen Gewichte bestimmt, die ebenso, wie die Schmelzpunkte der probeweise dargestellten Pikrate in nachstehender Tabelle vereint sind. Die Farbe der Oele bewegte sich zwischen hellgelb und einem dunkleren bräunlichen Gelb. Fluoreszenz war im Gegensatz zu den Oelen I keine zu bemerken.

Fraktion	Menge nach der 1. Destill.	Menge nach 1 mal. Ausfr.	Menge nach der 2. Destill.	Menge nach dem 2. Ausfr.	spez. Gewicht	Pikrat-Schmelzpunkte
bis 80	292	278	314	314[1])	—	—
80— 85	210	181	162	151	0,873	115
85— 90	307	242	195	179	0,877	138,5
90— 95	300	234	221	203	0,882	127
95—100	281	226	184	184	0,894	122
100—105	149	135	192	192	0,899	115,5
105—110	179	179	189	189	0,909	117
110—115	154	154	152	152	0,910	115
115—120	128	128	90	90	0,909	113
120—125	44	44	65	65	0,908	110
125—130	35	35	47	47	0,904	110
Rückstand:	336	—	23	—	—	
Verlust:	33	—	—	—	—	
Gesamtmenge	2448	1836	1834	1766		

Die sämtlichen Fraktionen wurden nun, wie das schon mit den Oelen I geschah, nach der Pikratmethode zerlegt. Und nun musste ich erkennen, dass der Zweck, den ich beim Ausfrieren mit der Absonderung von Oelen I und II verfolgte, verfehlt war. Ich wollte dadurch, wie schon früher erwähnt, eine Trennung der beiden Methylnaphtaline bewirken. Von diesen sollte sich das *α* Methylnaphtalin (flüssig) in den entsprechenden Fraktionen der Oele I und das *β* Methylnaphtalin (fest, Schmelzpunkt 32,5°) in denen der Oele II anreichern. Leider wurde das nicht erreicht. Alle aus den Pikraten gewonnenen Kohlenwasserstoffe vom entsprechenden Siedepunkt (um 111), auch der als „*α* Methylnaphtalin“ bezeichnete, durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure erhaltene, waren flüssig und stellten sich bei Ausfrierungsversuchen als ganz gleichartige Gemenge der beiden Methylnaphtaline dar. Die Schuld an diesem Misslingen liegt höchst wahrscheinlich an dem Vorhandensein grosser Mengen keine Pikrinsäureverbindung gebender Kohlenwasserstoffe.

Ich vereinigte daher die Pikratölfraktionen von glei-

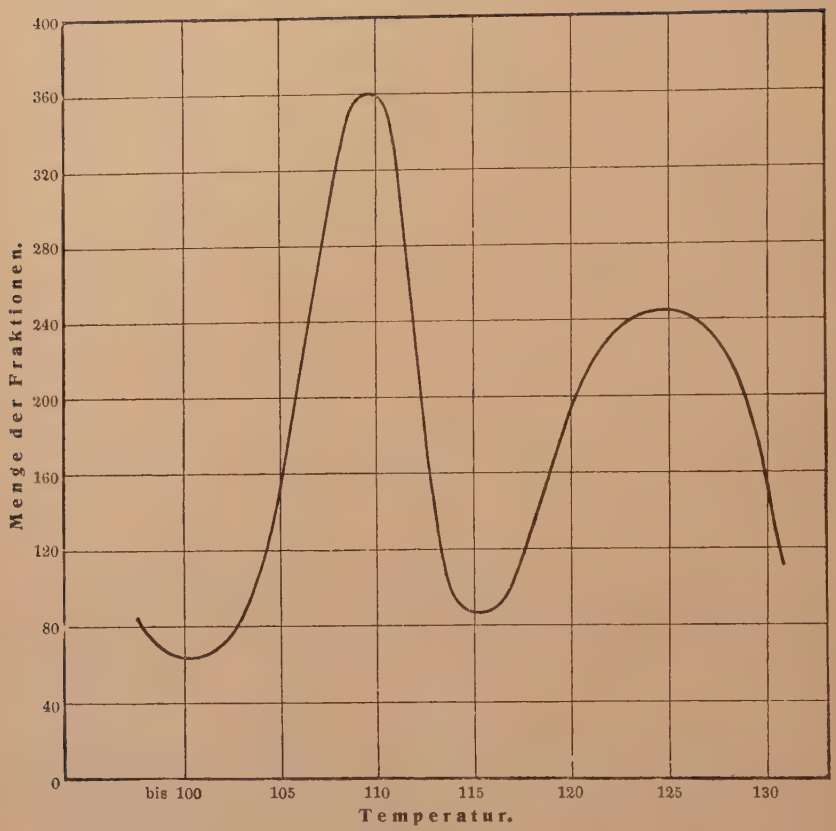
[1]) Den Vorlauf bis 80°, die ersten Anteile gingen schon bei 50° (12 mm Druck) über, gab ich wieder zur Fraktion 180—200°.

chen Siedepunktsgrenzen, nur den als „*a* Methylnaphtalin“ gekennzeichneten Teil gab ich nicht hinzu, da er ja jedenfalls nur ein Gemenge der isomeren Mono-Methylnaphtaline war und keine anderen Homologen enthielt. Aus den niedrig siedenden Fraktionen wurden feste Bestandteile (Naphtaline) durch Ausfrieren so gut als möglich entfernt. Die kein Pikrat liefernden Oele hatte ich von vornherein vereint.

A. Allgemeine Untersuchung der Pikratöle.

Die vereinigten Pikratölfabrikationen wurden zuerst nochmals vorsichtig aus einem Glasgefäss unter Verwendung eines kleineren Aufsatzes fraktioniert. Die Wirkung dieser Fraktionierung war, wie aus untenstehender Zusammenstellung zu erkennen ist, eine sehr auffallende. Noch besser lässt sich diese Wirkung aus nachfolgender graphischer Darstellung sehen. Nach der Destillation wurden aus den drei ersten Fraktionen noch insgesamt 50 g Naphtalin entfernt.

Fraktion	Menge vor der Destill.	Menge nach der Destill.	spez. Gew. nach nochm. Ausfrier. des Naphtal.	Pikrat-Schmelzpunkte
bis 95	119	78	0,916	132,5
95—100	120	64	0,938	117
100—105	75	150	0,972	116,5
105—110	202	359	0,980	115
110—115	242	87	0,978	116
115—120	170	194	0,977	116
120—125	249	245	0,979	116
125—130	185	134	0,986	138
Rückstand:	—	45		



Der Vorlauf bis 95° war kurz nach der Destillation farblos, färbte sich aber nach nur 12 stündigem Stehen schwach gelb, welche Färbung mit der Zeit immer intensiver wurde. Fraktion 95—100 zeigte einen grünlichen Stich, Fraktion 100—105 war deutlicher grün, 105—110 sehr schön hellgrün und 110—115 gelbgrün. Alle diese Fraktionen verfärbten sich nach längerem Stehen und wurden gelb. Die letzten Oele waren von Natur aus gelb, aber auch bei ihnen verstärkte sich die Gelbfärbung allmählich, wenn auch nur wenig.

Der Hauptsache nach bestanden die Pikratöle aus Homologen des Naphtalins, wie das ja aus der Analogie zwischen Steinkohlengasteer und Oelgasteer zu vermuten war. *a* und

β Methylnaphtalin sind übrigens in einem Teer ähnlicher Herkunft (aus russischen Petroleumrückständen) wie der, aus dem die von mir untersuchte Fraktion stammt schon nachgewiesen worden [1]). Sogar im Petroleum selbst konnten Naphtalin [2]) und einige seiner Homologen [3]) bis zu einem Tetramethylnaphtalin aufgefunden werden.

Beweisend für die Zusammensetzung dieser Oele war einmal der Siedepunkt, der sich zwischen 200—260° bewegte; dann die Bildung von Pikraten überhaupt, sowie auch der Umstand, dass die Schmelzpunkte all der aus den einzelnen Fraktionen dargestellten Pikrate ganz nahe denen der bis jetzt im Steinkohlenteer aufgefundenen Naphtalinhomologen von gleichem Siedepunkt lagen. Schliesslich liesse sich noch die Farbe der Pikrate erwähnen, ebenso der Geruch der Oele.

Name	Schmelzpunkt	Bemerkungen
α Methylnaphtalinpikrat	116—117	nach neuer. Angaben 115,5 [3])
β Methylnaphtalinpikrat	115	
β Dimethylnaphtalinpikrat	118	Reingruber

Der Vorlauf bis 95° hatte den penetranten Naphtalingeruch, der bei den nächsten beiden Fraktionen schwächer wurde, um endlich bei den übrigen Fraktionen eine eigentümliche nicht unangenehme Modifikation zu erfahren. Es gelang mir auch später einige Naphtalinhomologe zu isolieren.

Auch das verhältnismässig hohe spezifische Gewicht der Pikratölfraktionen, das sich dem des Wassers bis auf weniges nähert, spricht für die Naphtalinhomologen. Allerdings wird das spezifische Gewicht 1,0 niemals erreicht, während doch die Methylnaphtaline alle spezifisch schwerer sind als eins. Die Ursache dieses Verhaltens fand ich in einem Gehalt an leichteren Kohlenwasserstoffen.

Ich schüttelte einige ccm Oel mit etwa gleich viel konzentrierter Schwefelsäure. Dabei erwärmte sich das Ge-

[1]) Ljubawin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 31, 358.

[2]) Warren, Storer: Zeitschrift für Chemie 1868, 232.

[3]) Tamann: D. R. P. 95579: siehe Centr.-Bl. 1898 I 812 u. Friedländer: Teerfarbenfabr. B. V, S. 40.

menge ziemlich stark unter Rotfärbung der ganzen Masse. Die Erwärmung nahm mit steigendem Siedepunkte der Fraktion rasch ab, ebenso veränderte sich die Färbung etwas nach braun. Durch Erwärmen schlug sie aber wieder nach Rot mit etwas violettem Stich um.

Die bemerkbare Wärmetönung wäre das Zeichen aliphatisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe. In Verbindung mit der Rotfärbung, deutet sie auf indenartige [1]) Körper hin, während die Rotfärbung für sich allein wohl für Cumarone spräche, von denen alle bisher bekannten mit Schwefelsäure unter mehr oder minder modifizierter Rotfärbung [2]) verharzen. Bei dem geringen Sauerstoffgehalt des Teeres bleibt aber jedenfalls der Gehalt an Cumaronen weit hinter dem an Indenen zurück.

Trotzdem ich dann noch das Gemenge erhitzte, konnte ich nicht alles in Lösung bringen. Es blieb immer etwas eines farblosen, auch in neuen Mengen Schwefelsäure unlöslichen Oeles zurück. Nach vollständiger Entfernung der letzteren durch Waschen mit Wasser, hatte das aus den ersten Fraktionen gewonnene Oel schwach petroleumartigen, das aus den höheren einen eigentümlich angenehmen Geruch. Diese Oele bestanden wahrscheinlich aus Petroleumkohlenwasserstoffen, die bei der Vergasung nicht zersetzt wurden. Sie gaben keine Pikrate. Ihr Vorkommen in den Pikratölen wird durch die Darstellung der Pikrate und der Pikratöle daraus [3]) erklärt.

Eine Reihe von schon früher gemachten Elementaranalysen, ausgeführt nach Dennstedt geben ein weiteres Bild von der Zusammensetzung der Pikratöle.

Es ist schon am Kohlenstoffgehalt ganz deutlich ersichtlich, dass die ersten beiden Oele am meisten der oben erwähnten Verunreinigungen enthielten. Noch besser kann man dasselbe

[1]) Krämer und Spilker: Ber. 23, 3278; 33, 2258 und 2260; Miller und Rohde: Ber. 23, 1882; Marckwald: Ber. 33, 1505.

[2]) Krämer und Spilker: Ber. 23, 79; Stoermer Annal. 312, 372 u. folgd.

[3]) Siehe Fussnote S. 20.

Fraktion	Verwendete Menge Substanz	Gefundene Menge CO_2	Gefundene Menge H_2O	Prozentgehalt C	Prozentgehalt H	Summe beider Prozentzahlen
bis 95	0,1960	0,6383	0,1730	88,82	9,89	98,71
	0,1988	0,6477	0,1761	88,85	9,93	98,78
95—100	0,2091	0,6883	0,1725	89,78	9,25	99,03
	0,2146	0,7062	0,1791	89,75	9,35	99,10
100—105	0,2072	0,6941	0,1543	91,36	8,35	99,71
	0,2121	0,7096	0,1577	91,24	8,34	99,58
105—110	0,2135	0,7148	0,1562	91,31	8,20	99,51
	0,2064	0,6918	0,1511	91,41	8,21	99,62
110—115	0,1974	0,6588	0,1485	91,02	8,43	99,45
	0,2098	0,7012	—	91,15	—	—
115—120	0,2093	0,7004	0,1608	91,27	8,61	99,88
	0,2084	0,6978	0,1589	91,32	8,54	99,86
120—125	0,2028	0,6763	0,1567	90,95	8,66	99,61
	0,2072	0,6920	0,1604	91,09	8,68	99,77
125—130	0,2087	0,6966	0,1621	91,03	8,71	99,74
	0,2156	0,7212	0,1669	91,23	8,68	99,91

aus der raschen, fast plötzlichen Abnahme des Wasserstoffgehalts entnehmen. Diese Anhäufung erklärt sich durch das wiederholte Ausfrieren von Naphtalin aus den ersten Fraktionen. Naphtalin, das in den ersten Fraktionen in Form einer gesättigten Lösung vorhanden ist, und seine Homologen, sowie die dem Siedepunkt nach möglichen Indene erfordern einen viel höheren Kohlenstoffgehalt (Naphtalin 93,69 %, Methylinden 92,23 %) während die Verunreinigungen unter der Annahme, es wären Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ (Naphtene und Olefine; Paraffine wären noch kohlenstoffärmer) nur 85,59 % Kohlenstoff enthalten.

Für Naphtalin und seine Homologen, ebenso für die von Inden müsste der Kohlenstoffgehalt ab-, der Wasserstoffgehalt umgekehrt zunehmen. Nun kann man aber sehen, dass anfangs der Kohlenstoffgehalt zunimmt und dann auf einer bestimmten Stufe stehen bleibt, während der Wasserstoffgehalt zuerst kleiner wird, dann aber wieder wächst. Diese Verhältnisse lassen einen Schluss auf die Abnahme der petroleumartigen Verunreinigungen mit steigendem Siede-

punkt zu. Ganz verschwindet aber der Gehalt an solchen Körpern nicht, denn niemals treten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt in ein derartiges Verhältnis zu einander, um sich daraus die Formel $C_n H_{2n-12}$ (Naphtalinhomologe) oder $C_n H_{2n-8}$ (Indenhomologe) zu errechnen. Die Probe mit Schwefelsäure bestätigte das nachträglich, wie schon früher erwähnt.

Weiters ist zu den Verbrennungsresultaten noch zu bemerken, dass die Summe der Prozentzahlen 100 niemals erreicht. Die Differenz ist bei den ersten Fraktionen eine ziemlich bedeutende, 1,30 % ungefähr, vermindert sich aber mit der Höhe des Siedepunktes der Fraktion, so dass sie bei der letzten nur mehr 0,2 % beträgt.

Eine ähnliche Beobachtung machte schon Reingruber[1]) bei seinen „Untersuchungen über die zwischen Naphtalin und Acenaphten siedenden Steinkohlenteeröle." Reingruber schreibt diesen Fehler einem Wassergehalt der Oele zu. Ich glaube die Differenz eher in einem Sauerstoffgehalt der Oele suchen zu müssen; Schwefel und Stickstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

Von dieser Ueberlegung ausgehend liess ich meine ebenfalls schwefel- und stickstoffreien Destillate einen Tag mit Chlorcalcium stehen, filtrierte ab und analysierte sie ohne nochmalige vorherige Destillation. Ich erzielte später auch mit diesem Verfahren bei den nur durch oftmaliges Umkrystallisieren der Pikrate gereinigten Oelen ganz glatte Erfolge insofern, als sich darin bei der Elementaranalyse keine, einem Sauerstoffgehalt entsprechenden Differenzen ergaben. (siehe *a* Methylnaphtalin). Die Verbesserung der Resultate, wie sie Reingruber durch Behandlung mit Phosphorpentoxyd und schliesslich durch Erhitzen mit Natrium im Bombenrohr bewirkte, führe ich auf eine energische Zerstörung der sauerstoffhaltigen, (vielleicht homologe Cumarone) und sauerstoffabsorbierende Körper (wohl Inden[2]), vielmehr dessen Homologe[3])) zurück.

[1]) Reingruber: Annal. 206, 372.
[2]) Weger und Billmann: Ber. 36, 642.
[3]) Roser: Annal. 247, 160.

Weitere Umstände, die für den Sauerstoffgehalt und die Sauerstoff absorbierenden Eigenschaften meiner Oele sprechen sind die Bildung klebriger, zäher Harze[1]) bei längerem Stehen geringer Mengen mit grosser Oberfläche an freier Luft; das Hinterbleiben eines derartigen Harzes im Destillationsgefäss[1]) nach der Fraktionierung der gesamten Pikratöle, endlich die Verkohlung der letzten, bei der Verbrennung noch im Schiffchen befindlichen Bestandteile. Diese Verkohlungserscheinungen nahmen eigentümlicherweise, aber ganz in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Elementaranalysen (die Summen der Prozentzahlen nähert sich der Zahl 100), mit Erhöhung des Siedepunktes ab.

Alle diese Beobachtungen sprechen für Inden und dessen Homologe[2]), wie das die angeführten Zitate deutlich dartun. Ein Gehalt an Cumaronen scheint mir weniger wahrscheinlich, da Oelgasteer gewöhnlich nur ganz geringe Mengen sauerstoffhaltiger Bestandteile enthält, auch meine Fraktionen gaben beim Waschen mit Natronlauge nur wenig an Phenolen ab; dann zeigt Cumaron auch die Verharzungs- und Polymerisationserscheinungen des Indens nicht, wie Weger und Billmann[3]) ausdrücklich hervorheben.

Als Resüme der ganzen Betrachtungen ergibt sich kurz Folgendes: Die Pikratöle bestanden in ihren ersten Fraktionen aus Naphtalin, gelöst in homologen Indenen und in als Verunreinigung beigemengten beträchtlichen Mengen von Petroleumkohlenwasserstoffen. Der Gehalt an Indenen und an indifferenten Petroleumbestandteilen nimmt ziemlich plötzlich ab (bei Fraktion 100—105 ungefähr), verschwindet aber nie ganz, so dass die restigen Fraktionen hauptsächlich Gemenge der Methylnaphtaline darstellen.

---

[1]) Weger und Billmann: Ber. 36, 642/643.

[2]) Methylindene sind im Steinkohlenteer schon nachgewiesen, siehe Boes: Ber. 35, 1762.

[3]) Weger und Billmann: Ber. 36, 643/644.

B. Besondere Verarbeitung einzelner Pikratöl-Fraktionen.

Zur Isolierung einzelner Kohlenwasserstoffe suchte ich diejenigen Fraktionen heraus, die durch ihre besonders grosse Menge auffielen. Das waren die Fraktionen 105—110 und 120—125. Es liess sich vermuten, dass sie einzelne Individuen oder Gemische ziemlich gleich siedender Isomerer angereichert enthielten. Dem Siedepunkt nach schloss ich bei Fraktion 105—110 auf Monomethylnaphtaline, Fraktion 120—125 konnte Dimethylnaphtaline enthalten.

1. Nachweis von *α*- und *β*-Methylnaphtalin.

Um die beiden Monomethylnaphtaline zu trennen, kühlte ich Fraktion 105—110 mittels Kältemischung im Ausfrierapparat so stark wie möglich ab. Dadurch erstarrte sie zu einer blätterig-krystallinischen, durchscheinenden Masse, die nach vorsichtigem Absaugen ein weisses, bei der niedrigen Temperatur hartes Produkt lieferte, das aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmolz. Ebenso behandelte ich den als „*α* Methylnaphtalin“ bezeichneten, früher abgesonderten Teil der Pikratöle von ähnlichen Siedepunktsgrenzen (gewonnen aus 105—110 und 110—115) und vereinigte dann die ausgefrorenen, in Kältemischung festen Bestandteile zur Vereinfachung weiterer Reinigungsarbeiten.

Die abgesaugten Oele wurden gemeinsam im Vakuum mit Aufsatz von 2 zu 2 Grad fraktioniert. Dabei liess sich ein besonders langes Verweilen der Siedetemperatur zwischen 106—108° (10 mm) bemerken, wie das auch die Mengen der einzelnen Fraktionen ausdrücken.

Fraktion	Menge in g
bis 106	86
106—108	212
108—110	64

Fraktion 106—108 wurde nochmals möglichst gut ausgefroren[1]) und das ganz zuerst abgesaugte Oel in Alkohol mit der berechneten Menge Pikrinsäure versetzt. Das gebildete, orange gefärbte Pikrat zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 117°, wie ihn das Pikrat von *a* Methylnaphtalin verlangt. Der daraus gewonnene Kohlenwasserstoff wurde nun noch mit einem Gemenge gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser[2]) wiederholt geschüttelt. Nach Destillation mit Wasserdampf und Trocknen mit Calciumchlorid zeigte er folgende Konstanten:

Siedepunkt bei 715 mm Barometerstand: 237—239°
Siedepunkt im Vakuum bei 11 mm Druck 107,5—109,5°
Spezifisches Gewicht bei 15°: 1,016. [Therm. im Dampf.

Einige Analysen gaben folgende Zahlen:

	Menge Substanz	CO_2	H_2O.
I.	0,2092	0,7116	0,1336
II.	0,2062	0,6994	0,1318
III.	0,1925	0,6551	0,1243
VI.	0,2005	0,6829	0,1300

Das sind in Prozenten

	Theoretisch	I.	II.	III.	IV.
C.	92,89	92,77	92,51	92,81	92,89
H.	7,10	7,14	7,15	7,22	7,25

Das Oel bestand also aus *a* Methylnaphtalin, das aber noch unentfernbare Reste von *β* Methylnaphtalin enthielt. Es war schwach gelblich grün und hatte geringe blaue Fluoreszenz, enthielt also spurenhaft noch anderweitige Verunreinigungen.[3])

Zur Reindarstellung von *β* Methylnaphtalin wurden die in Kältemischung festen, bei gewöhnlicher Temperatur durch anhaftendes *a*-Methylnaphtalin wieder verflüssigten Bestand-

[1]) Die Trennung von *a* und β Methylnaphtalin nach Wendt; Journ. f. prakt. Chemie 46, 318 und 319, misslang wiederholt, dabei wurde alles wieder flüssig.

[2]) Wendt: Journ. für prakt. Chemie. 46, 317 und 318.

[3]) Chemisch reines *a* Methylnaphtalin ist gelb und fluoresziert nicht; Wendt: Journ. f. prakt. Chemie. 46, 318 und 320.

teile der Oele in Alkohol gelöst. Die stark abgekühlte Lösung schied feine durchscheinende Blättchen ab, die rasch abgesaugt auch bei gewöhnlicher Temperatur fest blieben. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich beträchtliche Mengen eines konstant bei 32,5—33° schmelzenden Körpers. Ein daraus hergestelltes Pikrat hatte den Schmelzpunkt 115°. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck, 712 mm lag bei 238,5°. Im Vakuum, 11 mm, destillierte er bei 108° über.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

	Menge Substanz	CO_2	H_2O.
I.	0,2040	0,6942	0,1294
II.	0,2002	0,6817	0,1279
III.	0,2409	0,8198	0,1541
IV.	0,2054	0,6993	0,1319

Das sind in Prozenten

	Theoretisch	I.	II.	III.	IV.
C.	92,89	92,79	92,87	92,81	92,85
H.	7,10	7,11	7,16	7,17	7,20

2. Fraktion 120—125.

Wie aus der S 24 aufgezeichneten Destillationskurve zu erkennen ist, machte sich auch in Fraktion 120—125 eine besondere Mengenanhäufung bemerkbar, wenn sie auch nicht so stark ausgesprochen ist, wie die der Fraktion 105—110. Dem Siedepunkt nach waren in dieser Fraktion Dimethylnaphtaline vorhanden.

Nun glaubte ich im Verlauf meiner Arbeiten und Studien schon des öfteren einen gewissen Zusammenhang zwischen der Beständigkeit und Haltbarkeit der Pikrate von Kohlenwasserstoffen und deren Schmelzpunkten gefunden zu haben. In Uebereinstimmung damit müssten auch ähnliche Beziehungen zwischen Löslichkeit und Schmelzpunkt herrschen, besonders dann, wenn es sich um die Löslichkeit in einem ionisierenden Körper, wie z. B. Alkohol handelt. In indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol sind alle Pikrate leicht und ohne Zersetzung löslich. Ueberdies fasst man die

Pikrate von Kohlenwasserstoffen nicht als wahre chemische Verbindungen, sondern nur als mehr oder minder feste additionelle Produkte der ionisierbaren Pikrinsäure mit den nicht ionisierbaren Kohlenwasserstoffen auf. Zur näheren Beleuchtung meiner Meinung diene folgendes:

Die Pikrate von *a* Methylinden, Inden, Methylnaphtalin (*a* und *β*), Naphtalin und Acenaphten besitzen in derselben Reihenfolge angeführt die Schmelzpunkte 75—76, 98, 115—117, 149 und 161—162. Betrachtet man die Eigenschaften dieser Pikrate in Bezug auf Löslichkeit und Haltbarkeit, so beobachtet man folgendes:

Das Pikrat von *a* Methylinden ist sehr leicht löslich. Miller und Rohde [1]) mussten nach Vereinigung der alkoholischen Lösungen von überschüssigen *γ* Methylinden und von Pikrinsäure den Alkohol entfernen, um das Pikrat zur Abscheidung zu bringen. Durch Lösungsmittel, in welchen die beiden Summanden (Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff) verschiedene Löslichkeit zeigen, wird das Pikrat zerlegt. Schon beim Liegen an der Luft wird es zersetzt, indem der Kohlenwasserstoff unter Zurücklassung der Pikrinsäure verdampft. Kochen mit Wasser zerlegt das Produkt ebenfalls. Noch unbeständiger ist das Pikrat von *a* Methylinden [2]).

Das Pikrat von Inden besitzt im Allgemeinen noch die Eigenschaften des obigen. Es kann aus alkoholischer Lösung kaum erhalten werden [3]), ebenso zersetzt es sich beim Liegen an der Luft und bei Behandlung mit Wasserdampf.

Die Pikrate der übrigen Kohlenwasserstoffe sind alle in alkoholischer Lösung beständig. Die der beiden Methylnaphtaline und des Naphtalins sind in Alkohol in der Wärme leicht löslich. Beim Abkühlen eines Lösungsgemisches fällt zuerst das hoch schmelzende Naphtalinpikrat aus. Die Pikrate der beiden Methylnaphtaline sind an der Luft, wenn auch nur langsam, zersetzlich, was man an dem schwachen Geruch,

[1]) Miller und Rohde: Ber. 23, 1882.
[2]) Roser: Ber. 33, 1505.
[3]) Würth: Diss. München 1904 S. 56.

sowie daran erkennen kann, dass die an der Oberfläche befindlichen Teilchen eine zur Gesamtmasse des Pikrates stark kontrastierende hellgelbe Farbe (Pikrinsäure) annehmen. Wasserdampf zerlegt die Methylnaphtalinpikrate nur langsam, pikrinsaures Naphtalin ist davon noch schwerer zersetzbar. Krämer und Spilker gründen sogar auf die grosse Beständigkeit des Naphtalinpikrates gegen Wasserdampf eine Trennungsmethode von Naphtalin und Inden. [1])

Das Pikrat von Acenaphten endlich ist sogar in kochendem Alkohol nur schwer löslich. Es ist sehr beständig [2]) und kann nur dadurch zerlegt werden, dass man ihm die Pikrinsäure, ähnlich wie beim Naphtalin, durch Alkalien (Ammoniak) entzieht.

Die obigen Ueberlegungen liessen mich, wie ich das schon früher ohne Weiteres mit gutem Erfolg getan hatte (siehe Reinigung von *a* Methylnaphtalin) eine Zerlegung der Pikratölfraktion 120 — 125 durch fraktionierte Fällung der Pikrate aus alkoholischer Lösung und Umkrystallisierung der einzelnen Pikratfraktionen versuchen. Würth hält allerdings von einer fraktionierten Fällung der Pikrate nicht viel. [3]) Er löste die Pikrinsäure direkt im zu untersuchenden Oel, das ein indifferentes Lösungsmittel ähnlich Toluol oder Xylol darstellt. Die ausgefallenen Pikratfraktionen bestanden deshalb auch aus ziemlich gleichmässig sich ändernden Gemischen aller möglichen Kohenwasserstoffpikrate. Würth unterliess dann auch eine weitere Behandlung der Pikratfraktionen durch Umkrystallisation und machte aus den durch Abpressen von anhaftendem Oel befreiten Pikraten gleich wieder die Kohlenwasserstoffe frei, mit denen zur Isolierung einzelner Individuen nur wenig anzufangen war, da sie ja nur gering verändertes Ausgangsprodukt vorstellten.

Die Verarbeitung der Pikratölfraktion 120—125 geschah nun auf folgende Weise: 200 g Oel wurden in Alkohol gelöst und mit ungefähr $^1/_8$ der nötigen Pikrinsäure so oft

[1]) Krämer und Spilker: Ber. 23, 3276.
[2]) Behr und Dorp: Annal. 172, 265.
[3]) Würth: Diss. München 1904 S. 68.

fraktioniert gefällt, bis die Pikrinsäure mikroskopisch nachweisbar war. Die so erhaltenen Pikratfraktionen wurden dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die Wirkung dieser fraktionierten Fällung und Umkrystallisierung kommt am besten in nachstehender Tabelle zum Ausdruck.

Nr. der Fällg.	Menge ausgefallener Pikrate in g	Schmelzpunkt	Menge nach Umkrystall. in g	Schmelzpunkt
I.	55	117	40	118,2
II.	67	115,5	51	118,2
III.	80	113,5	62	117,5
IV.	67	110,5	46	116
V.	60	98,5		
VI.	40	97,5		

Man sieht ganz deutlich, dass das am schwersten schmelzbare und beständigere Pikrat auch das in Alkohol unlöslichere ist. Die nacheinander gefällten Pikrate besitzen fallende Schmelzpunkte. Durch das Umkrystallisieren wurden die niedrig schmelzenden Anteile entfernt, wodurch dann die Schmelzpunkte alle einem Grenzwert näher rückten. Nochmaliges probeweises Umkrystallisieren veränderte die Schmelzpunkte der drei ersten Pikratfraktionen kaum mehr, das vierte erhöhte ihn noch auf 117,5°. Die Schmelzpunkte der übrigen Pikrate näherten sich durch fortwährendes Umkrystallisieren ebenfalls dem Grenzwert 118°, doch wurden daraus zum Schlusse nur geringe Mengen hoch schmelzendes Pikrat gewonnen.

Ich hatte also durch die fraktionierte Fällung und Umkrystallisierung der Pikrate die Abscheidung eines gleichmässig hoch schmelzenden Pikrates von einem Gemenge niedriger schmelzender Pikrate bewirkt. Zur weiteren Untersuchung verwandte ich nur das erstere, besonders deswegen, weil sein Schmelzpunkt 118° mit dem übereinstimmt, welchen das Pikrat des von Emmert und Reingruber im Steinkohlenteer aufgefundenen Dimethylnaphtalins [1]) besitzt.

[1]) Emmert und Reingruber: Annal. 211, 365.

Ich machte nun aus sämtlichen Pikraten vom Schmelzpunkt 118° den Kohlenwasserstoff mittels Ammoniak frei und destillierte ihn mit Wasserdampf über. Nach nochmaliger Destillation im Vakuum bei 11 mm erhielt ich ihn als gelbes Oel von naphtalinähnlichem, nicht unangenehmem Geruch. Die Hauptmenge davon ging bei 123—126° über. Der Siedepunkt bei 715 mm Barometerstand betrug 257—260 (Quecksilber im Dampf), das spezifische Gewicht bei 15° war 1,012.

Einige Elementaranalysen führten zu folgenden Ergebnissen:

	Menge Substanz	CO_2	H_2O.
I.	0,2155	0,7286	0,1511
II.	0,2373	0,8021	0,1645
III.	0,2620	0,8849	0,1822
IV.	0,2371	0,8011	0,1654

In Prozenten

	Theoretisch für Dimethylnaphtalin	I.	II.	III.	IV.
C.	92,23	92,21	92,19	92,11	92,15
H.	7,76	7,86	7,77	7,80	7,82

Emmert und Reingruber geben an, dass ihr β Dimethylnaphtalin mit Brom unter jeden Umständen eine dunkle zähe Masse liefert. Dasselbe konnte ich bei dem von mir aus Oelgasteer isolierten Produkt konstatieren. Es stimmt sonach in allen Eigenschaften mit dem Emmert und Reingruber'schen β-Dimethylnaphtalin überein und ist wohl zweifellos identisch damit.

Da Emmert und Reingruber über die Konstitution des von ihnen entdeckten Körpers keine Angaben machen, suchte ich darüber einige Aufklärung zu erhalten. Mein Gedankengang war der, den einen Benzolring des Dimethylnaphtalins durch Oxydation aufzuspalten, wie das mit Naphtalin durch Kochen mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung geschieht. Es müsste sich dadurch nachweisen lassen, ob die beiden Methylgruppen an einem Kern sitzen, oder ob sie auf beide verteilt sind. Im ersten Falle sollten die Oxydationsprodukte

eine Benzoltetrakarbonsäure und Phtalsäure sein; im anderen Falle hätten sich Benzoltrikarbonsäuren bilden müssen, und zwar für *a* Stellung einer Methylgruppe Hemimellithsäure (1—2—3) und für deren *β* Stellung Trimellithsäure (1—2—4).

Zuerst oxydierte ich probeweise 5 g Dimethylnaphtalin. Ich gab zu 1 L. Wasser die 5 g Kohlenwasserstoff, etwas Kalilauge und einen Teil der verwendeten 60 g Kaliumpermanganat (für 5 g Dimethilnaphtalin sind theoretisch 50,5 g Permanganat nötig) und erhitzte das ganze Gemenge am Rückflusskühler. Den Rest des Oxydationsmittels setzte ich portionenweise in dem Masse zu, als es aufgebraucht wurde. Erst nach dreitägigem Kochen war das Oel verschwunden und die Permanganatfärbung blieb mit dem letzten Rest der 60 g Kaliumpermanganat bestehen.

Da mir das für grössere Mengen ausgeführt zu zeitraubend schien, suchte ich die Oxydation des Naphtalinkernes zu erleichtern, indem ich einen Eingriff darin vornahm.

Das sollte zunächst durch Darstellung eines Nitroproduktes geschehen. Ich liess in 25 g Oel unter kräftigem Rühren und guter Kühlung ein Gemenge von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure ganz langsam eintropfen, erhielt dadurch aber, bevor nur die Hälfte Nitriersäure zugelaufen war, eine zähe dunkelbraune Masse, in der das Rührwerk stecken blieb. Daraus konnte durch Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel kein reineres Produkt gewonnen werden. Immer wieder schied sich dieser braune, schmierige Körper ab, der scheinbar weniger einen Nitrokörper als vielmehr ein Oxydationsprodukt des Dimethylnaphtalins vorstellte, wie die sehr heftige Entwicklung von Stickoxyden bei der Nitrierung vermuten liess. Mit Kaliumpermanganatlösung oxydierte sich die Masse anfangs rasch, aber es blieben dann immer braune harzige Schmieren zurück, die nicht oder nur ganz schwierig angegriffen wurden.

Nun versuchte ich eine Dimethylnaphtalinsulfosäure zu oxydieren. 25 g meines Dimethylnaphtalins wurden auf dem Wasserbade mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefel-

säure bis zur vollständigen Lösung erhitzt und daraus dann auf dem üblichen Wege über das Calciumsalz das Kaliumsalz hergestellt. 20 g davon wurden hierauf in 2 l Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge gelöst und nun das nötige Kaliumpermanganat (theoretisch 115 g praktisch gab ich 130 g zu) unter Erhitzen allmählich portionenweise eingetragen. Die Oxydation ging ziemlich rasch vor sich. Als die letzten Mengen Permanganat sich auch durch längeres Kochen nicht mehr entfärbten, hielt ich die Oxydation für beendigt und zerstörte das überschüssige Permanganat durch Alkohol. Das abgeschiedene Mangandioxyd filtrierte ich ab und kochte es mehrmals mit Wasser aus. Die vereinigten Filtrate brachte ich auf ein kleineres Volumen, versetzte sie mit soviel Schwefelsäure, dass die Lösung sauer reagierte und vorhandene organische Säuren eben frei gemacht wurden und dampfte sie dann auf dem Wasserbade vollkommen ein.

Aus dem fein pulverisierten und vollkommen trockenen Rückstand (er war sehr hygroskopisch) suchte ich nun durch Extraktion die betreffenden Benzolkarbonsäuren abzutrennen. Allein weder trockener Aether, noch Benzol nahmen etwas auf. Der Rückstand enthielt aber organische Substanz, er verkohlte beim Erhitzen sehr stark. Es waren also wie mir schien bei der Oxydation unlösliche Benzolsulfokarbonsäuren entstanden,

Diese Misserfolge veranlassten mich, wieder zum ersten Verfahren, der direkten Oxydation des Kohlenwasserstoffes zurückzukehren. Die Oxydation wurde in einer grossen Flasche aus Eisenblech mit 25 g Oel und den entsprechenden Mengen Reagentien (siehe erste Probeoxydation) ausgeführt. Als die letzten Reste Permanganat auch durch andauerndes Kochen nicht mehr entfärbt wurden und auch alles Oel verschwunden war, verfuhr ich wieder wie schon oben angegeben. Aus dem trockenen Pulver konnte ich auch diesmal, weder mit trockenem Aether noch mit Benzol etwas extrahieren, trotzdem bedeutende Mengen organischer Substanz darin sein mussten, wie die starke Verkohlung bei trockenem Erhitzen

zeigte. — Ich probierte es nun noch mit absolutem Alkohol. Darin ging etwas in Lösung. Nach Entfernung des Alkohols blieb ein geringer weisser Rückstand, der beim Erhitzen unter Bildung eines weissen Sublimats verkohlte. Die Menge des letzteren war gerade gross genug um damit die Fluoreszeinreaktion auszuführen. Da diese positiv ausfiel ist damit angedeutet dass durch die Oxydation wirklich Benzolkarbonsäuren mit zwei in Orthostellung zu einander befindlichen Karboxylgruppen entstanden.

Weitere Versuche musste ich leider wegen Mangel an Material einstellen, trotzdem ich die Oxydation gerne wiederholt hätte, um die Versuchsbedingungen zu ändern. Ich wollte, anstatt die Karbonsäuren mit Schwefelsäure freizumachen, dasselbe mit Salzsäure bewirken, um zu sehen, ob vielleicht die Verwendung von Schwefelsäure Schuld an den negativen Ergebnissen wäre. (Bildung von Sulfokarbonsäuren aus den Karbonsäuren und der Schwefelsäure, respektive dem Kaliumbisulfat, während des lange dauernden Eindampfens auf dem Wasserbad?)

3. Fraktion 125—130.

Fraktion 125—130 war, wie die Tabelle Seite 23 angibt, auffallend durch den hohen Schmelzpunkt des Pikrates (138°). Ich hatte die Hoffnung, hier 1—4 oder 2—6 Dimethylnaphtalin isolieren zu können. Von beiden ist das erstere flüssig, das letztere fest. Schmelzpunkte der Pikrate 141° [1]) bezw. 142° [2]). Da ein nochmaliger Versuch, durch energisches Ausfrieren Festes auszuscheiden fehlschlug, griff ich wieder zur Methode der fraktionierten Pikratfällung.

Das erste Pikrat hatte den Schmelzpunkt 137°. Es war ganz deutlich zu erkennen, dass diesem Pikrat zweierlei Pikrat bildende Körper zu Grunde lagen. Es bestand nämlich der Hauptsache nach aus dunklen, rotorange gefärbten, dicken

[1]) Beilst: Bd. II S. 219.
[2]) Beilst: Suppl. zu Bd. II, S. 107.

spiessigen Krystallen; daneben befanden sich ganz hellgelb gefärbte warzenförmige Gebilde.

Die zweite Pikratfraktion schmolz bei 116°. Die Pikratfraktionen hatten weiter fallende Schmelzpunkte und zeigten ein ähnliches Verhalten, wie die Pikrate der Fraktion 120—125.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erreichte der Schmelzpunkt des ersten Pikrates 150°. Nach zweimal wiederholtem Umkrystallisieren stieg er über 157° auf 159,5°, wo er auch nach nochmaligem Umkrystallisieren stehen blieb. Diesen Schmelzpunkt zeigt keines der bekannten Dimethylnaphtalinpikrate. Er nähert sich vielmehr auf 1—2° dem des Acenaphtenpikrates (161—162). Das Pikrat war orangegelb gefärbt und in Alkohol sogar in der Hitze nur schwer löslich.

Aus den anderen Pikratfraktionen konnte durch Umkrystallisieren noch eine ziemliche Menge Pikrat vom konstanten Schmelzpunkt 118° isoliert werden. Der daraus dargestellte Kohlenwasserstoff erwies sich ebenfalls als identisch mit dem β Dimethylnaphtalin von Emmert und Reingruber und wurde auch bei den Versuchen zur Ermittlung von dessen Konstitution verwandt.

Zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes aus dem, von der ersten Pikratfraktion herstammenden Pikrat mit dem Schmelzpunkt 159,5 (ungefähr 11 g), wurde dieses in trockenem Benzol gelöst und durch Einleiten von trockenem Ammoniak die Pikrinsäure gebunden. Das ausgefallene Ammoniumpikrat wurde abgenutscht und mit Benzol nachgewaschen. Die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Benzol enthielt noch etwas Ammoniumpikrat; davon wurde sie durch Schütteln mit heissem, wässerigem Ammoniak und mit heisser Natronlauge so gut wie möglich befreit. Dann wurde sie mit Wasser gewaschen und mit wenig Chlorcalcium getrocknet.

Nach vollständigem Abdestillieren des Benzols blieb ein fester Körper zurück, der aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisierte. Durch zweimaliges Umkrystallisieren wurde er rein weiss. Der Schmelzpunkt wurde dadurch konstant und lag bei 95°. Schmelzpunkt,

Krystallform [1]), sowie Schmelzpunkt und Eigenschaften des Pikrates [2]) sprachen dafür, dass hier Acenaphten vorlag. Auch die Resultate der ausgeführten Elementaranalysen sind beweisend dafür. Siedepunktsbestimmungen auszuführen, war mir mit den geringen Mengen, die mir zur Verfügung standen, unmöglich. (Nach Abdestillieren des Benzols erhielt ich etwas mehr als 4 g Rohprodukt).

	Menge Substanz	CO_2	H_2O.
I.	0,2002	0,6855	0,1190
II.	0,2079	0,7117	0,1238
III.	0,1969	0,6739	0,1166
VI.	0,2065	0,7070	0,1215

in Prozenten ausgedrückt:

	Theoretisch	I.	II.	III.	IV.
C.	93,45	93,39	93,36	93,34	93,37
H.	6,55	6,66	6,67	6,64	6,60

Da der Siedepunkt der Fraktion (125—130° im Vakuum von 10—12 mm), aus der die geringen Mengen Acenaphten gewonnen wurden eigentlich nicht recht dem des Acenaphtens entspricht — ich vermute für Acenaphten bei 10—12 mm einen Siedepunkt um 135° — glaube ich, dass das Acenaphten in dieser Fraktion nur in Form eines Vorlaufes grösserer Mengen in den höher siedenden Teilen des Teers vorhanden war. Es konnte ja auch nicht einmal durch Abkühlen mit Kältemischung daraus abgeschieden werden.

4. Naphtalin.

Im Anschluss an die pikratbildenden Substanzen sei hier kurz die Identifizierung des Naphtalins erwähnt. Bei den vielfachen Destillations- und Fraktionierungsarbeiten fiel eine grosse Menge fester Produkte ab, insgesamt 1350 g. Davon wurden 150 g probeweise unter Verwendung eines Würtz'schen Aufsatzes destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 212

[1]) Graebe: Annal. 290, 207 Anm.

[2]) Behr und Dorp: Annal. 172, 265.

und 216° überging. Die vollständig erstarrte Fraktion 212—216 wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, wobei feine

Fraktion	Menge in g
Vorlauf bis 212	30
212—216	75
Rückstand über 216	45

Blättchen vom charakteristischen Geruch des Naphtalins mit dem konstanten Schmelzpunkt 80° erhalten wurden. Da der Schmelzpunkt des Pikrats ebenfalls mit dem des Naphtalinpikrates, 149° übereinstimmte, konnte die ganze Menge der ausgeschiedenen festen Substanzen nichts anderes als Naphtalin sein. Die Elementaranalysen ergaben dasselbe Resultat.

	Menge Substanz	CO_2	H_2O.
I.	0,1960	0,6722	0,1119
II.	0,2010	0,6898	0,1146
III.	0,2550	0,8752	0,1440
IV.	0,2387	0,8198	0,1352

in Prozenten:

	Theoretisch	I.	II.	III.	IV.
C.	93,69	93,53	93,59	93,60	93,67
H.	6,31	6,40	6,39	6,33	6,35

Die abgeschiedene Menge von 1350 g Rohnaphtalin gibt, bezogen auf den verarbeiteten Teer (45 kg) einen Naphtalingehalt von 3%.

Die keine Pikrate liefernden Oele.

A. Untersuchungen über die ungesättigten Substanzen und deren Zerstörung.

Bei der Abscheidung der Pikrate gebenden Substanzen aus den Fraktionen 80—85 mit 125—130 I und II war jedesmal eine verhältnismässig grosse Menge Oel angefallen, das gegen Pikrinsäure indifferent blieb. Diese Oele wurden nach jedesmaliger Pikratdarstellung, wie schon an anderer Stelle ausgeführt, durch starkes Abkühlen von Pikrat und überschüssiger Pikrinsäure möglichst gut befreit und dann noch durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak und darauffolgende Wasserdampfdestillation gereinigt. Nach nochmaliger Fraktionierung im Vakuumapparat stellten sich ihre Mengen dar, wie untenstehende Tabelle angibt. Die Oele waren alle gelb. Sie dunkelten bei längerem Stehen nach

Fraktion	Menge in g	Bromabsorpt. von 10 g Oel in ccm	spez. Gewicht
Vorlauf v. ungef.			
60— 80	130		
80— 85	218	1,7	0,867
85— 90	222	1,5	0,865
90— 95	211	1,4	0,857
95—100	201	1,1	0,860
100—105	260	1,1	0,864
105—110	295	1,1	0,868
110—115	389	1,0	0,872
115—120	351	0,8	0,876
120—125	370	0,8	0,880
125—130	241	0,7	0,884

und hatten einen unangenehmen Geruch. Von Kaliumpermanganatlösung wurden sie sämtlich in der Kälte schon angegriffen, enthielten also wahrscheinlich grössere Mengen ungesättigter Substanzen. Die Menge derselben bestimmte ich durch Titration mit Brom.

Dazu wurden 10 g der Fraktion in 50 g Schwefelkohlenstoff gelöst und zum Ganzen noch etwas Wasser gegeben. In dieses Gemenge wurde unter kräftigem Schütteln und bei Wasserkühlung aus einer Bürette Brom zutropfen lassen, bis die Gelbfärbung durch das Brom längere Zeit bestehen blieb. Die Absorption des Broms durch die ungesättigten Verbindungen war eine sehr rasche und ging, wenn nicht mit Schwefelkohlenstoff verdünnt wurde, unter heftiger Wärmeentwicklung vor sich. Der Zusatz von Wasser erwies sich als vorteilhaft, weil dadurch die Bildung gefärbter Verbindungen hintangehalten wurde; auch wurde davon der sich immer bildende Bromwasserstoff sofort absorbiert. Die Resultate finden sich mit den spezifischen Gewichten in voriger Tabelle.

Probeweise mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt erwärmten sich die Oele bei gleichzeitiger Rotfärbung des ganzen Gemenges. Die Erwärmung war bei den ersten Fraktionen eine ziemlich starke, nahm aber mit Erhöhung des Siedepunktes ab. Eine ähnliche Abstufung liess sich auch in der Farbe des Gemenges konstatieren. Sie veränderte sich von Rot mit schwach violettem Stich nach Braun.

Das waren im allgemeinen dieselben Erscheinungen wie sie bei Behandlung der Pikratöle mit Schwefelsäure zu beobachten waren. Sie liessen mich auch wieder das Vorhandensein von Indenen, eventuell auch Cumaronen vermuten. Da diese aber bekanntlich Pikrate liefern, prüfte ich nochmals auf das Verhalten zu Pikrinsäure. Die Probe wurde aber diesmal nicht in alkoholischer Lösung ausgeführt. In Berücksichtigung der Zersetzlichkeit der Pikrate von Inden und seinen Homologen (Citate bei Pikratöl) löste ich direkt im Oel unter Erwärmen auf dem Wasserbade Pikrinsäure bis zur Sättigung auf. Nach guter Kühlung fiel denn auch eine ganz beträchtliche Menge Pikrat aus, gemengt mit viel überschüssiger Pikrinsäure, wie unter dem Mikroskop zu erkennen war. Die Gegenwart von Indenen in diesen Oelen ist be-

greiflich, wenn man sich die Unbeständigkeit ihrer Pikrate vor Augen hält.

Betrachtet man die von gleichen Teilen der einzelnen Fraktionen absorbierten Mengen Brom, so findet man, dass die drei ersten Fraktionen 80—85 mit 90—95 dafür die grössten Zahlen aufweisen. Die verbrauchte Brommenge nimmt nun ziemlich plötzlich ab und bewegt sich von da an in gleichmässig fallender Linie.

Die spezifischen Gewichte zeigen für die drei ersten Fraktionen ebenfalls fallende Tendenz, um von da an wieder zu steigen. Da Inden und seine Homologen eine olefinartige Doppelbindung besitzen und spezifisch ziemlich schwer sind, (das spezifische Gewicht ist grösser als 1), so schliesse ich aus obigen Erscheinungen, dass die drei ersten Fraktionen besonders reich sind an höheren Indenhomologen (vielleicht Monomethyl- bis Trimethylinden). Der Gehalt daran nimmt ab.

Acetylenartige Kohlenwasserstoffe mit endständiger Methingruppe konnten nicht nachgewiesen werden. Die ammoniakalische Silberlösung, mit der der Nachweis versucht wurde, blieb auch nach längerem Schütteln klar, ohne Abscheidung irgend eines charakteristischen Niederschlages.

Weitere Untersuchungen über die Art der ungesättigten Körper in diesen Oelen anzustellen unterliess ich, da bei den verhältnismässig geringen Mengen, die mir zur Verfügung standen nur schwer nennenswerte Erfolge zu erzielen gewesen wären, auch machte ich von diesen Oelen keine Elementaranalysen, weil ich mir davon ebenfalls keine besondere Aufklärung versprach. Die Oele enthielten ausser olefinartigen Körpern vielleicht noch solche gesättigter Natur, allenfalls noch aromatische Substanzen, die keine Pikrate geben, neben den geringen Mengen Pikrate bildender Stoffe.

Die Prüfung auf einen Gehalt an Schwefel und Stickstoff fiel negativ aus. Es waren davon nicht einmal Spuren vorhanden.

Zur Abtrennung der in den zuletzt bearbeiteten Oelen vorhandenen gesättigten Körper zerstörte ich die darin ent-

haltenen ungesättigten Substanzen durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Dabei wurde so verfahren, dass die in Betracht kommenden, kein Pikrat gebenden Körper aromatischer Natur von der Einwirkung der Schwefelsäure möglichst verschont blieben. Dem Siedepunkt nach wären zu berücksichtigen Diphenylmethan (Siedepunkt 261—262°) und Diphenyl (Siedepunkt 254°, bei 12 mm 121,2° [1]) sowie deren nächste Homologe. Diphenylmethan wird erst von rauchender Schwefelsäure angegriffen, Diphenyl von konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur noch nicht, so dass dieses Verhalten bei Untersuchung von Steinkohlenteer zu seiner Trennung von den Methylnaphtalinen benutzt wurde [2]).

Auf $^2/_3$ der betreffenden Fraktionen liess ich je die gleiche Gewichtsmenge Säure einwirken. Da die Reaktion mit Schwefelsäure, wie schon früher bemerkt, besonders bei den ersten Fraktionen unter starker Wärmeabgabe erfolgte, liess ich sie nur tropfenweise, unter guter Kühlung und kräftigem Rühren zufliessen, um eventuell vorhandene aromatische Körper zu schonen. Nach der Einwirkung der Schwefelsäure erhielt ich ein Gemenge von unangegriffenem Oel und dicker, schmieriger, rot gefärbter Säure. Das Oel wurde nun von der letzteren gut abgeschieden, mit verdünnter Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und durch dieses Gemenge Wasserdampf geblasen, bis nichts Oeliges mehr mit überging.

Im Destillationskolben blieb als Rückstand eine dicke, weisse Emulsion, die ungefähr die Konsistenz und das Aussehen saurer Milch besass. Es machte mir grosse Schwierigkeiten, diese Emulsion aufzuheben und die wässerige Flüssigkeit vom emulgierten Oel zu trennen. Zuerst versuchte ich das mit Benzol zu erreichen, dann mit Aether; es ging nicht. Später suchte ich die Schuld dieses Misslingens in der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit und setzte dieserhalb Salzsäure zu. Schliesslich gelang es mir doch, das fein verteilte

[1]) Anschütz: Die Destillation unter vermind. Druck im Labor. 1895, S. 76.
[2]) Schulze: Ber. 17, 1204.

Oel abzuscheiden. Die noch handwarme Emulsion wurde mit Salzsäure angesäuert und unter Zusatz von Aether geschüttelt. Durch das Schütteln mit Aether wurde die Emulsion in feine, weisse Flocken zerrissen, die sich rasch abschieden. Nach 24 stündigem Stehen hatten sie sich über der wässerigen Flüssigkeit zu einem dunkelbraunen viskösen Oel vereinigt. Aus allen Fraktionen erhielt ich derartige Rückstände.

Einer Probedestillation unterworfen, zeigten sie Siedepunkte, die von 160° bis 220° bei 10 mm schwankten. Die Siedegrenzen dieser Rückstände übersteigen also diejenigen der Fraktionen, aus denen sie entstanden waren um Bedeutendes. Es hatte demnach durch die Behandlung mit Schwefelsäure eine Kondensation stattgefunden. Ich untersuchte deshalb die Rückstände der Wasserdampfdestillation auch nicht genauer, sie waren ja erst sekundär entstanden und nicht ursprünglich im Teer enthalten. Hier seien nur kurz einige Eigenschaften der daraus durch Destillation gewonnenen Produkte wiedergegeben.

Die Destillate waren braungelbe, geruchlose, sehr viskose und zähe Oele. Sie hatten die Eigenschaften gesättigter Körper, reagierten nicht mehr mit Schwefelsäure, auch Salpetersäure und Gemische der beiden konzentrierten Säuren wirkten nicht darauf ein. Brom löste sich zuerst mit dunkler brauner Farbe darin auf und wurde dann allmählich unter Entwicklung von Bromwasserstoff verbraucht. Die Destillationsrückstände erstarrten beim Erkalten zu schwarzen, pechglänzenden, stark klebrigen Massen.

B. Untersuchung der gegen Schwefelsäure indifferenten Wasserdampfdestillate.

Die nach der Behandlung mit Schwefelsäure durch Wasserdampf übergetriebenen Oele wurden vom Wasser befreit und im Vakuum nochmals gleichmässig mit Aufsatz fraktioniert. Sie stellten dann wasserklare, vollständig farblose Flüssigkeiten dar. Der Geruch hatte bei den ersten Fraktionen

einen petroleumartigen Charakter, von Fraktion 115—120 ab wurde er eigentümlich angenehm — blumenähnlich — vergleichbar mit dem Geruch von Diphenylamin, Diphenylmethan, oder Diphenyl.

Bei der Destillation fiel auf, dass die einzelnen Fraktionen kurz (2—5°) vor ihren Siedepunkten zu destillieren begannen. Dabei gingen bis zum eigentlichen Siedepunkt nur ganz geringe Mengen über. Die Hauptmenge der Fraktion kam immer zwischen ihren Siedepunktsgrenzen. Die nochmalige Fraktionierung hatte hier also keine Wirkung mehr. Die Oele waren schon soweit wie möglich entmischt und stellten Gemenge vor, die durch Destillation nicht mehr weiter zu zerlegen waren.

Die Gewichtsmengen der einzelnen Fraktionen vor und nach der Destillation finden sich mit den spezifischen Gewichten in nachstehender Zusammenstellung vereinigt. Betrachtet man die Reihenfolge der Zahlen für die Mengen

Fraktion	Menge vor der Destillation	Menge nach der Destillat.	spez. Gew.
80— 85	56	21	0,828
85— 90	65	43	0,825
90— 95	59	54	0,824
95—100	40 Verlust	62	0,827
100—105	80	62	0,830
105—110	135	104	0,835
110—115	135	109	0,842
115—120	102	108	0,844
120—125	123	123	0,845
125—130	87	106	0,846

der Fraktionen, so sieht man nirgends eine besondere Anhäufung. Die Mengen steigen ganz allmählich. Höchstens bei Fraktion 105—110 und 120—125 könnte man eine etwas auffallende Mehrung der Mengen beobachten. Aber beide Anhäufungen sind zu wenig markant um darauf besondere Schlüsse zu bauen, wie das für die Pikratöle möglich war.

Gegen chemische Einwirkungen zeigten sich die Oele

sehr widerstandsfähig. So wirkten konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, selbst Gemische beider kaum mehr darauf ein. Rauchende Schwefelsäure von 8% Anhydridgehalt wurde gebräunt. Brom löste sich in den Oelen anfangs ohne jegliche Reaktion auf, erst nach Verlauf einiger Zeit machte sich eine schwache Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar.

Versuch des Nachweises von Diphenyl.

Schon bei der Zerstörung der olefinartigen Bestandteile der kein Pikrat gebenden Oele nahm ich Rücksicht auf die keine Pikrinsäureverbindungen liefernden Kohlenwasserstoffe aromatischer Natur. Diese mussten sich also, soweit sie mit Wasserdampf flüchtig waren in den gesättigten, durch Schwefelsäure nicht angegriffenen Oelen befinden. An solchen Körpern kämen dem Siedepunk nach in Betracht; Diphenylmethan und Diphenyl, sowie deren nächste Homologe, wie dies schon früher bemerkt wurde.

Diphenyl [1]) und *p* Phenyltoluyl [2]) sind syntetisch beim Durchleiten von Benzol, resp. Benzol und Toluol durch glühende Röhren erhalten worden, während Diphenylmethan durch pyrogene Zersetzung organischer Körper noch nicht gewonnen wurde. Von den ersteren beiden wurde Diphenyl schon im Steinkohlenteer [3]) nachgewiesen. Ich richtete daher mein Augenmerk hauptsächlich auf den Nachweis von Diphenyl.

In Fraktion 120—125, deren Siedegrenzen gerade den Siedepunkt von Diphenyl einschlossen musste sich dieses angereichert haben. Ich versuchte deshalb Diphenyl daraus durch energisches Ausfrieren abzuscheiden, was mir aber, selbst nach wiederholten Versuchen, misslang.

Da aber der eigentümliche, angenehme Geruch der letzten drei Fraktionen meine Vermutung betreffs der Anwe-

[1]) Berthelot: Zeitschr. für Chemie 1866, 707.
[2]) Carnelley: Journ. of the chem. soc. 37, 706.
[3]) Fittig und Buchner: Ber. 8, 22; Schulze: Ber. 17, 1204.

senheit von Diphenyl stark stützte, probierte ich es noch auf andere Weise, Diphenyl nachzuweisen. Ich schüttelte einen Teil der Fraktion 120—125 mit Bromwasser, um vielleicht Bromdiphenyl oder Dibromdiphenyl zu erhalten. Nachdem das Brom verbraucht war, entfernte ich das Wasser und kühlte das Oel wieder möglichst stark ab. Erst durch andauernde Einwirkung der Kältemischung schieden sich geringe Mengen feiner Blättchen ab, die rasch abgenutscht wurden. Der bei gewöhnlicher Temperatur fest gebliebene Rückstand zeigte den eigentümlichen Geruch in erhöhtem Masse. Die Menge des ausgefallenen Körpers war so gering, dass sie nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol gerade genügte, um damit den Schmelzpunkt festzustellen, der zu 88^0 ermittelt wurde. (Schmelzpunkt von *p*-Bromdiphenyl = 89^0).

Da ich die Identität des ausgefallenen Körpers mit *p*-Bromdiphenyl durch eine Elementaranalyse und Brombestimmung noch deutlicher feststellen wollte, suchte ich davon mehr zu erhalten. Aber leider gelang es mir nie mehr, die richtigen Bedingungen zu seiner Bildung und Abscheidung zu erraten, trotzdem ich die Methoden verschiedentlich wechselte. Ich probierte es zuerst nochmals mit Bromwasser. Als hiemit nichts erreicht wurde, nahm ich Brom allein, dann Brom und Eisenspähne. Allein niemals konnte ich mit Kältemischung Ausscheidung fester Produkte erzielen. Schliesslich destillierte ich aus all den angefallenen bromhaltigen Oelen die leichter siedenden Bestandteile im Vakuum ab um im Rückstand das höher siedende Bromdiphenyl anzureichern. Aber auch daraus liess sich durch Abkühlung nichts ausfällen, so dass ich nun weitere Versuche schon wegen Mangel an Material aufgab.

Soviel steht jedoch mit ziemlicher Sicherheit fest, dass in dem untersuchten Oelgasteer Diphenyl, wenn auch nur in ganz verschwindenden Spuren vorhanden war. Das machte einmal schon der eigenartige Geruch der Oele wahrscheinlich, ferner der Umstand, dass, wie später dargetan wird, dieser Geruch durch Behandlung mit starker rauchender Schwefelsäure verschwand, so dass ein geruchloses Oel hinterblieb; nicht

zuletzt beweisend hiefür ist die Bildung eines Bromproduktes vom charakteristischen Geruch des Diphenyls und dem Schmelzpunkt des *p* Bromdiphenyls. Die verhältnismässig grosse Menge paraffinartiger Kohlenwasserstoffe erschwerte den Nachweis von Diphenyl ganz beträchtlich. Bei Untersuchung der betreffenden Steinkohlenteerfraktion liegen die Verhältnisse insofern einfacher, als diese Fraktion hauptsächlich nur aus Naphtalin und seinen Homologen besteht. Nebenbei sind noch Diphenyl und ganz geringe Mengen von Paraffinen vorhanden.

Die paraffinartigen Bestandteile des Teers.

Zur vollständigen Entfernung vorhandener aromatischer Kohlenwasserstoffe aus den Wasserdampfdestillaten behandelte ich die einzelnen Fraktionen noch zweimal kurz mit starker rauchender Schwefelsäure von 18% Anhydridgehalt. Beim erstmaligen Schütteln einer Fraktion musste wegen der starken Erwärmung gut gekühlt werden. Dabei entwickelte sich ziemlich viel Schwefeldioxyd. War die dunkelbraun gefärbte Schwefelsäure entfernt, so wurde zum Oel nochmals Säure gegeben und wieder gut geschüttelt. Nun liess sich keine besondere Reaktion mehr bemerken. Die Säure wurde zwar schwarz gefärbt, aber eine Erwärmung trat nicht mehr auf. Nach einiger Zeit wurde die Säure abgeschieden und das Oel nacheinander mit Wasser, verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen. Die Oele wurden hierauf mit Chlorcalcium getrocknet.

Durch diese Behandlung erhielt ich aus sämtlichen Fraktionen vollständig farblose, wasserklare Flüssigkeiten. Die Oele aus den ersten Fraktionen hatten petroleumartigen Geruch, der mit Erhöhung des Siedepunkts abnahm. Von Fraktion 110—115 an waren die Oele völlig geruchlos.

Die Oele hatten den Charakter von Grenzkohlenwasserstoffen. Sie erwiesen sich als indifferent gegen alle möglichen Reagenzien. Hoch prozentige rauchende Schwefelsäure wirkte

nur langsam darauf ein. Um zu entscheiden, ob ich es hier wirklich mit Paraffinen zu tun hatte, oder ob hier vielleicht bei der Vergasung unzersetzt mit übergegangene Petroleumkohlenwasserstoffe, sogenannte Naphtene, wie sie im russischen Petroleum enthalten sind, vorlagen, machte ich von diesen Oelen eine Reihe von Elementaranalysen und bestimmte ihre spezifischen Gewichte.

Fraktion	Menge Substz.	Menge CO_2	Menge H_2O	Proznt.-gehalt C	Proznt.-gehalt H	Mittel aus den Summen der Prozentzahlen	spez. Gewicht bei 15^0
80—85	0,2108	0,6609	0,2668	85,50	14,19	99,89	0,818
	0,2172	0,6839	0,2756	85,87	14,22		
85—90	0,2090	0,6573	0,2641	85,77	14,17	99,98	0,817
	0,2116	0,6650	0,2699	85,71	14,31		
90—95	0,2104	0,6605	0,2671	85,62	14,24	99,99	0,817
	0,2153	0,6772	0,2752	85,78	14,33		
95—100	0,2131	0,6700	0,2704	85,75	14,22	100,04	0,821
	0,2056	0,6469	0,2623	85,81	14,30		
100—105	0,2090	0,6568	0,2655	85,70	14,24	99,94	0,822
	—	missglückt			—		
105—110	0,1974	0,6192	0,2499	85,55	14,19	99,90	0,820
	0,2127	0,6694	0,2700	85,83	14,23		
110—115	0,2177	0,6844	0,2760	85,74	14,21	99,88	0,826
	0,2057	0,6461	0,2598	85,66	14,16		
115—120	0,2098	0,6583	0,2661	85,58	14,22	99,78	0,826
	0,2052	—	0,2610	—	14,26		
120—125	0,2147	0,6755	0,2720	85,81	14,20	99,84	0,828
	0,2064	0,6472	0,2605	85,52	14,15		
125—130	0,2266	0,7107	0,2872	85,54	14,21	99,81	0,829
	0,2110	0,6622	0,2688	85,59	14,28		

Vergleicht man die Oele in Bezug auf Zusammensetzung und spezifisches Gewicht mit gleich siedenden bekannten Paraffinen und Naphtenen, wozu die nachfolgende Zusammenstellung [1]) diene, so sieht man, dass meine Oele fast vollkommen mit den Naphtenen übereinstimmen. Der Kohlen-

[1]) Für die Paraffine entnommen aus Beilst I, 105—106, für die Naphtene aus Beilst II, 16. Die spezifischen Gewichte sind von vier auf drei Stellen abgerundet.

stoffgehalt meiner Oele ist allerdings um 0,10—0,20% grösser, der Wasserstoffgehalt um dasselbe zu klein. Das könnte

Paraffine.

Name	Siedept. bei 15 mm	bei 160 mm	spez. Gew.	Zusammensetzung % C	% H
Undekan	81	194	$0{,}745_{15}$	84,48	15,52
Dodekan	98	214	$0{,}755_{15}$	84,58	15,42
Tridekan	114	234	$0{,}761_{15}$	84,65	15,35
Tetradekan	129,5	252	$0{,}771_{10}$	84,72	15,28
Naphtene.					
Dodekanaphten	—	197	$0{,}805_{14}$	85,59	14,41
Tetradekanaphten	—	240–241	$0{,}819_{17}$		
Pentadekanaphten	—	246–248	$0{,}829_{17}$		

vielleicht von aromatischen Substanzen herrühren, die sich der Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure durch die Verdünnung mit indifferentem Oel entzogen. Wahrscheinlicher scheint mir dieses Mehr an Kohlenstoff von einem Gehalt an höheren, kohlenstoffreicheren Naphtenen, vielleicht vollständig hydrierten Naphtalinen herzurühren. Dagegen bewegen sich die spezifischen Gewichte in steigender Linie vollständig zwischen denen von Tetradekanaphten und Pentadekanaphten.

Die zuletzt übrig gebliebenen mit den kräftigsten Reagenzien inaktiven Oele bestanden also aus Naphtenen, den für das russische Petroleum charakteristischen Kohlenwasserstoffen und stellten bei der Vergasung unverändert gebliebenes Rohmaterial vor.

Untersuchungsergebnis.

In der von mir untersuchten Fraktion des Petroleumgasteers konnten folgende chemische Individuen nachgewiesen werden:

Naphtalin	β Dimethylnaphtalin
a Methylnaphtalin	Acenaphten
β Methylnaphtalin	Diphenyl (mit grosser Wahrscheinlichkeit, jedoch nur spurenhaft vorhanden.

Ausserdem enthielt sie noch grosse Mengen ungesättigter Substanzen und unangegriffener Petroleumkohlenwasserstoffe, welche zusammen mehr als die Hälfte der ganzen Fraktion ausmachten. Diese grössere Hälfte des untersuchten Petroleumgasteerdestillates bestand zu annähernd gleichen Teilen eben aus ungesättigten Körpern und indifferenten Petroleumkohlenwasserstoffen, sodass die Menge der letzteren ungefähr $^1/_4$ der ganzen Teerfraktion (200—260°) betrug.

Ausgehend von den in der Einleitung angegebenen Gesichtspunkten lässt sich aus der Zusammensetzung der untersuchten Fraktion bezüglich des Vergasungsprozesses folgendes entnehmen: Die Vergasung wurde unter nur unvollkommener Ausnützung des Rohmaterials ausgeführt. Um ein gutes Oelgas zu erhalten, wurde sie entweder bei verhältnismässig niederer Temperatur oder unter Verwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an Rohmaterial vollzogen. Ersteres schliesse ich besonders aus der Anwesenheit von nur 3% Naphtalin. Die unterste Grenze des Gehaltes an Naphtalin in Oelgasteeren glauben Scheithauer [1]) und Lunge [2]) in einer Menge von 3—4% des Teers gefunden zu haben. Bei der technischen Verarbeitung eines Kasaner Petroleumgasteeres

[1]) Scheithauer: Fabr. der Mineralöle 1895, S. 317.

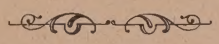
[2]) Lunge und Köhler: Steinkohlenteer u. Amm. 1900, S. 127.

wurden nach Rudnew [1]) 5% Naphtalin gewonnen, während Veith [2]) für Naphtateer einen Durchschnittsgehalt von 7% Naphtalin angibt. Die fast vollständige Abwesenheit von Diphenyl spricht schliesslich ebenfalls für eine niedrige Entstehungstemperatur des untersuchten Oelgasteeres. Nicht zuletzt kann man dafür noch die Bildung der ziemlich beträchtlichen Mengen ungesättigter Substanzen anführen.

Die Verwendung eines Ueberschusses an Gasöl lässt sich ersehen aus der grossen Menge unangegriffener Petroleumbestandteile. Nebenbei ist der Gehalt daran aber auch durch die Benützung von Rohpetroleum zur Oelgasbereitung erklärlich.

Die Verschwendung von Ausgangsmaterial ist bei dessen Billigkeit leicht verständlich, besonders, da der Hauptzweck der Fabrikation die Erzeugung eines guten Oelgases ist. Die Gewinnung eines dem Steinkohlenteer ähnlichen, d. h. fast ausschliesslich aus aromatischen Substanzen bestehenden Oelgasteers kann solange in den Hintergrund treten, als der Bedarf an aromatischen Substanzen durch den Steinkohlenteer gedeckt wird.

Der untersuchte Petroleumgasteer stellt also ein fast wertloses Nebenprodukt vor. Er wird nach persönlichen Mitteilungen des Herrn Hjer in Kiew auch nur zu untergeordneten Zwecken, als Anstrich für Holz, Dachpappendächer, zum Heizen der Retorten und Aehnlichem verwandt.



[1]) Rudnew: Dingl. polyt. Journ. 239, 72.

[2]) Bolley: Chem. Technologie; Veith: Das Erdöl u. s. Verarb. 1892, S. 435.